



Universidad Nacional
Autónoma de México

FACULTAD DE QUIMICA

ACTUALIZACION DE LOS METODOS DE ANALISIS
RAPIDOS DE SILICATOS

TRABAJO MONOGRAFICO

RAMON MARTINEZ ZIGALA



Q U I M I C O

México, D. F.

1985



Universidad Nacional
Autónoma de México



UNAM – Dirección General de Bibliotecas Tesis Digitales Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS © PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

Todo el material contenido en esta tesis está protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

CONTENIDO

CAPITULO		PAG.
I	INTRODUCCION	1
II	ELEMENTOS QUE SE DETERMINAN	3
III	CLASIFICACION DE LOS METODOS DE ANALISIS	4
IV	DESCOMPOSICION DE LA MUESTRA	7
V	METODOS DE DESCOMPOSICION POR FUSION	13
VI	METODOS DE DESCOMPOSICION POR ACIDO FLUORHIDRICO	37
VII	OTROS METODOS ANALITICOS	57
VIII	CONCLUSIONES	72
IX	BIBLIOGRAFIA	74

I.- INTRODUCCION

Es bien conocido que el análisis químico de rocas silicatadas usando métodos clásicos es tardado y requiere los servicios de un analista experimentado. Tales análisis son caros y un geólogo estudiando una exposición particular, probablemente se vea restringido por el costo.

Por lo tanto, la investigación dirigida a reducir el costo y el tiempo requerido por medio de los análisis rápidos de silicatos fué bien recibida en los campos geólogo y petrógrafo.

El análisis clásico de rocas está basado fuertemente sobre la técnica de análisis gravimétrico. Esto por sí mismo requiere mucho tiempo, debido al uso de una secuencia particular de precipitaciones muy largas, muchas de las cuales tienen que ser repetidas para obtener una exacta separación razonablemente cuantitativa.

Los esquemas para los análisis rápidos de silicatos y otras rocas están basados sobre una substitución de los procedimientos gravimétricos con otras técnicas que son más simples y más rápidas en sí mismas. Aún más importante que ésto, estas determinaciones son frecuentemente hechas en la presencia de otros elementos, evitando períodos de separación muy largos y tediosos.

Los primeros métodos rápidos aparecieron alrededor del año de 1947 y desde entonces se han estado substituyendo por la crecientemente muy difundida aplicación de los métodos instrumentales.

Estos métodos instrumentales incluyen fotometría de flama, fluorescencia de rayos-X (XRF), espectroscopía de absorción atómica (AAS), plasma inductivamente acopiado comprendido en la espectroscopía de emisión óptica (ICP-ES), así como las técnicas de microsonda electrónica. Hay una amplia gama de calidad reportada en la literatura para los resultados obtenidos por cada uno de estos métodos en análisis de rocas y minerales. Sin embargo, en las manos de --

analistas hábiles y conocedores, los métodos anteriores pueden producir resultados tan exactos y precisos como aquellos de los analistas clásicos para la mayoría de los constituyentes, y la productividad es marcadamente mejorada al mismo tiempo.

Se considerarán en el presente trabajo como métodos rápidos tanto instrumentales como colorimétricos que estén basados en el uso de una solución simple obtenida después de la descomposición de la muestra, y a partir de la cual se determinarán los elementos considerados de interés.

II.- ELEMENTOS QUE SE DETERMINAN

En el reconocimiento de rocas silicatadas el petrólogo está primeramente interesado por la composición mineralógica y su mayor interés en el análisis químico es dirigido hacia los componentes mayores de la roca, esto es, hacia aquellos elementos que están presentes en mayor proporción.

Hay un pequeño grupo de elementos que, calculados como óxidos, suman como el 99 % o más por peso de un gran número de rocas silicatadas.

Todos los análisis de rocas que exigen ser completos, deben incluir valores para estos trece elementos:

Silicio, aluminio, hierro (férico), magnesio, calcio, manganeso, titanio, fósforo, sodio, potasio, hierro (ferroso), H_2O^+ y H_2O^- .

Algunos analistas de rocas para el análisis completo, incluyen además de los trece elementos, azufre, carbono y fluor; y otros más, incluyen además de todos los anteriores, bario, estroncio, cloro, cromo, vanadio, níquel y cobalto.

Hay todavía la tendencia a solicitar un análisis "completo" a fin de proporcionar una medida del valor de un conjunto de resultados, esto es, la fidelidad del total a 100 %. Sin embargo, la selección de los constituyentes a determinarse debe ser regida por el particular fin petrográfico, mineralógico o geoquímico, más que por la muy establecida pero refutada y anticuada costumbre.

En el presente trabajo se consideran sólo los diez primeros elementos ya ellos son determinados en todos los métodos descritos y es a partir de una misma solución. Se denominan ELEMENTOS MAYORES Y MENORES.

Los constituyentes tales como pérdida por ignición, FeO , H_2O^+ , H_2O^- y CO_2 deben ser determinados independientemente y de este modo no son fácilmente sujetos a técnicas automatizadas. Son costosos en términos del tiempo del analista y sólo deben solicitarse cuando son absolutamente necesarios, y los métodos de análisis pueden ser los mismos que se usan en el esquema clásico.

III.- CLASIFICACION DE LOS METODOS DE ANALISIS

Los métodos se han clasificado en las siguientes tablas A y B de acuerdo al orden en que están descritos y al tipo de descomposición de la muestra. Los números en paréntesis son los asignados a los métodos y corresponden además al número de la referencia bibliográfica.

En la tabla A se incluyen los métodos de descomposición por FUSION y en la tabla B los de descomposición con ACIDO FLUORHIDRICO.

Se hacen aquí algunas clasificaciones más sencillas y que están al mismo tiempo incluidas en las tablas mencionadas.

METODOS DE DESCOMPOSICION POR FUSION: (16-17), (26), (27) y (28)

METODOS DE DESCOMPOSICION CON HF: (20), (21), (26), (30) y (33)

El método (26) aparece en las dos tablas ya que en realidad son dos métodos y en uno de ellos incluye además fusión con NaOH.

METODOS COLORIMETRICOS: (16-17) y (28)

METODOS INSTRUMENTALES: Todos

Dentro de la espectroscopía de absorción atómica:

METODOS ESPECTROFOTOMETRICOS: (21), (26), (27), (28), (30) y (33)

METODOS ESPECTROMETRICOS: (16-17), (20) y (26)

Nuevamente el método (26) aparece en las dos tablas debido a que usa los dos tipos.

METODO POR INTERCAMBIO IONICO: (33)

OTROS METODOS ANALITICOS: (50) y (51)

Estos métodos no están clasificados en las tablas A y B, son presentados como métodos últimos. Son más sofisticados y se encuentran comprendidos en la espectroscopía de emisión y fluorescencia de rayos-X, respectivamente.

Tabla A.- METODOS DE DESCOMPOSICION POR FUSION

	(16-17)	(26)	(27)	(28)
No. de elementos mayores y menores	10	10	9	10
Huellas	Ni, Cr, Sr, Ba, Cu, Zn y Zr			
Cantidad de muestra (mg)	200 y 20	200	200	200
Soluciones de la muestra	1	1	1	1
Fundentes	LiBO_2	$\text{LiBO}_2\text{-Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$	LiBO_2	Li_2CO_3
Acido usado	Nitrico	Nitrico	Nitrico	Nitrico
Crisol	Pt, grafito	grafito	Pt, grafito	Au o Pt
A. A. S.	espectrómetro	espectrómetro y espectrofotómetro	espectrofotómetro Perkin Elmer 303	espectrofotómetro
Flama NO_2 Aire			sí sí	
Intercambio Iónico				
Otros	Vasos de teflón o de polipropileno	Vasos de plástico	Vasos de plástico	

Tabla B.- METODOS DE DESCOMPOSICION CON ACIDO FLUORHIDRICO

	(20)	(21)	(26)	(30)	(33)
No. de elementos mayores y menores	8	9	10	9	8
Huellas	V	Cr			Li, Sr, Ba, Ni, Cu, Co y Zn
Cantidad de muestra (mg)	50 (300 para V)	200	50	200 y 10	100
Soluciones de la muestra	1	1	2	1	1
Otros ácidos usados	fluobórico, bórico, y agua regia	bórico	sulfúrico y nítrico	bórico y agua regia	perclórico y clorhídrico
Crisol			Ni		
A. A. B.	espectrómetro Perkin-Elmer 303	espectrofotómetro Perkin-Elmer 303	espectrómetro y espectrofotómetro	espectrofotómetro Pye Unicam SP1900, SP2900 y SP192	espectrofotómetro
Flama NO ₂ Aire	ni si	si si		si	
Intercambio iónico					si
Otros	Cápsula especial de teflón. Frascos de poliestireno y de polietileno PTFE = Politetrafluoroetileno	Vasos de plástico Bombas de PTFE o de platino.	Vasos de plástico y de acero inox., espaciales de teflón, Vycor	Vasos de polipropileno. Cápsulas de acero inoxidable con PTFE	Cápsulas de PTFE

IV.- DESCOMPOSICION DE LA MUESTRA

La selección de los medios apropiados de descomposición es crítica para el éxito de cualquier análisis.

El proceso de descomposición, que es el primer paso de todo análisis, consiste en la destrucción de algunos o de todos los minerales originales como parte previa a la disolución de los constituyentes de interés. El gran número de métodos aprovechables para el analista solo se suma a la importancia de las consideraciones comprendidas en la selección. La substitución de métodos instrumentales para las técnicas clásicas y rápidas de análisis ha dictado una correspondiente modificación a las consideraciones y al método seleccionado.

Los procesos de descomposición varían considerablemente desde extracción con agua, disolventes orgánicos o ácidos minerales hasta las técnicas más elaboradas de sinterización o fusión. Pocas de estas técnicas descompondrán completamente todos los tipos de material de roca, ni es ésto siempre deseable. El uso de aspiradores para la introducción de muestras a la flama de los espectrómetros de absorción atómica o al plasma de los espectrógrafos de emisión impone restricciones sobre la cantidad de sólidos disueltos que pueden ser tolerados en las soluciones de la muestra. Otra restricción es la introducción de iones que pueden interferir con análisis subsecuentes por contaminación o acrecentamiento de la señal o por formación de especies moleculares con átomos del analizado. La viscosidad de la solución de la muestra debe ser la misma que la del estándar para excluir diferencias en las velocidades de aspiración de ámbos que resultaría en una incorrecta calibración. Para el análisis por fluorescencia de rayos-X, la superficie de medición debe ser homogénea, ópticamente plana y la muestra por sí misma de infinito espesor respecto a la incidencia de los rayos-X.

Lo anterior y otros factores deben ser considerados en la selección de un método para la descomposición de la muestra.

Como resultado, no se puede dar ninguna regla tocante a la selección más ventajosa, ya que élla está regida por la naturaleza de la muestra y por la naturaleza del trabajo analítico que se va a hacer. Obviamente el método debe realmente descomponer la muestra. Debe tenerse presente que una roca es una mezcla de minerales, y, dependiendo del objetivo esencial del análisis, una efectiva descomposición no implica necesariamente una completa descomposición.

Muchos de los procedimientos de descomposición sirven para disolver la mayor parte de los constituyentes minerales pero dejan una fracción menor como residuo que puede ser separado de la solución por filtración. Que este residuo requiera o no descomposición por separado, dependerá de la cantidad de él o más particularmente de si se cree que contenga los elementos de interés. Se debe evitar la introducción de grandes cantidades de material, lo que puede ser gravoso en etapas subsecuentes.

En este aspecto el uso de ácidos tiene clara ventaja sobre el uso de fundentes, ya que el exceso de ácido puede separarse más fácilmente; además los fundentes no son tan fácilmente obtenidos en una forma tan pura como los ácidos y, ésto es cuestión de alguna inquietud cuando se contempla el análisis de huellas de los elementos. El medio de descomposición no debe atacar seriamente la cápsula de fusión con la introducción de material potencialmente gravoso y acompañado en algunos casos por la retención de otro material en las paredes de la cápsula; ésta es otra ventaja de los ácidos sobre los fundentes ya que el ataque sobre la cápsula es menor debido a que se usa una temperatura más baja.

El método de descomposición no debe originar pérdida de los constituyentes por volatilización cuando se van a determinar.

El método de descomposición puede dividirse en tres grupos:

- 1.- Descomposición por ácidos: HNO_3 , HClO_4 , H_2SO_4 , HCl , HF , HBr , H_3PO_4
- 2.- Descomposición por fundentes: fusión con compuestos ácidos o alcalinos, o por sinterización.
- 3.- Descomposición por otros medios: bombas, tubos sellados, por cloración.

Los métodos especializados se emplean usualmente cuando los otros métodos fallan, empero ellos tienen ciertas ventajas como corto período de descomposición o la producción de una solución simple relativamente libre de sal.

Se hace referencia sólo a las descomposiciones por fusión con meta y tetraborato de litio e hidróxido de sodio y a las de ácido fluorhídrico debido a que son las que se utilizaron en los métodos contenidos en este trabajo.

DESCOMPOSICION POR FUSION

a) Con metaborato y tetraborato de litio.

Por separado o mezclados, son los fundentes más comunes ahora en uso para trabajos analíticos en espectroscopía de absorción atómica y fluorescencia de rayos-X, en colorimetría y en espectrometría de emisión en muestras de rocas y minerales.

Los fundentes de borato de litio son admirablemente apropiados para este tipo de aplicación por varias razones, no dañan los artículos de platino (si se mantienen condiciones de oxidación), no mojan los crisoles de oro o de aleaciones oro-platino de manera que el derretido completo puede vertirse fuera del crisol, son capaces de disolver casi todos los minerales, y sus derretidos son fácilmente solubles en ácidos diluidos. Además pueden obtenerse en estado tan puro para poder ser usados en análisis de huellas de elementos.

La diferencia entre los dos boratos consiste en la relativamente mayor solidez del tetraborato. Así, el metaborato es mejor fundente para rocas y minerales ácidos (alta sílice) y el tetraborato lo es para básicos (dolomita), a qué funde a temperatura más baja (847° contra 917°C) y produce un derretido más fluido; consecuentemente las fusiones pueden hacerse en mechero de gas y el derretido puede vertirse mucho más fácilmente.

Los crisoles que se usan son de platino y oro y también de grafito, dependiendo de los elementos a determinar y de las temperaturas necesarias.

La proporción fundente-muestra dependerá de la naturaleza de la muestra y de la subsecuente técnica analítica que se vaya a usar, pero en general fluc

túa entre 3:1 y 10:1 para silicatos. Una relación 5:1 es por mucho favorecida cuando el derretido se va a disolver en ácidos diluidos (usualmente HNO_3) para subsecuente trabajo en absorción atómica y colorimetría.

b) Con hidróxido de sodio o de potasio

Son fundentes extremadamente eficientes para la descomposición de minerales silicatados. La facilidad con que éstos se disuelven en álcali fundido es engañosa en cuanto a que la fracción de mineral accesorio es probable que quede inatacada a menos que la fusión sea prolongada. Aunque son suficientes 5 minutos para feldespatos y otros minerales silicatados, se recomienda 1 hora para rocas silicatadas.

Debido a que los álcalis fundidos son particularmente corrosivos, la fusión se debe efectuar a temperatura tan baja como sea posible, con el fondo del crisol a sólo un rojo cereza débil.

Los crisoles de platino son atacados, en los de plata y oro el ataque es mucho menor; pero pueden ser dañados por sobrecalentamiento.

Para muchos propósitos, se usan crisoles de hierro y níquel en estas fusiones y aún cuando hay un apreciable ataque del metal, la mayoría podrá usarse para al menos una docena de fusiones antes de hacerse porosos.

Los hidróxidos de sodio y de potasio pueden contener huellas de agua absorbida y por lo tanto se deben fundir en el crisol sin el material de muestra.

DESCOMPOSICION CON ACIDO FLUORHIDRICO

El ácido fluorhídrico ha sido usado por mucho tiempo para la descomposición de rocas silicatadas, usualmente en combinación con los ácidos nítrico, perclórico o sulfúrico y en recipientes de platino. Esta combinación hace posible sustancialmente que todo el fluor además de toda la sílice sean volatilizadas, dejando un residuo que puede disolverse en ácido diluido y sea usado para la determinación de metales alcalinos, alcalinoterreos, hierro, aluminio, titanio, manganeso y fósforo. Este procedimiento es ampliamente usado aunque la determinación de titanio no siempre es satisfactoria, posiblemente debido a las huellas residuales de fluor en la solución. Con la introducción

de los espectrómetros altamente sensitivos de absorción atómica, la solución de roca obtenida por este camino puede usarse también para la determinación de otros metales, presentes en cantidades de huellas. Recipientes de PTFE -- son ahora ampliamente usados en lugar de los de platino.

La efectividad de las propiedades de disolución del ácido fluorhídrico es incrementada efectuando la descomposición bajo presión sin la necesidad de a dicionar otros ácidos minerales y de esta forma se han usado bombas forradas de platino a una temperatura de 400° – 450° C y una presión de 6000 psi. Langmyhr y Sveen (52) recomiendan una temperatura arriba de 250° C en una bomba -- cubierta de PTFE, y Langmyhr y Paus (21) la misma bomba en el rango de 150° – 250° C durante 30-60 minutos.

Las ventajas de la descomposición con alta temperatura-alta presión son que el procedimiento es más efectivo que cuando es incluido el ácido sulfúrico -- en la descomposición de minerales refractarios. Ya que el silicio no es volatilizado en el sistema cerrado, puede determinarse espectrofotométricamente. Las desventajas obviamente incluyen la necesidad de un aparato especializado que es caro y la exigencia de separar el fluor de la solución y cualquier re siduo antes de proceder con otras determinaciones.

Sin embargo, la mayoría de los autores han preferido el uso del ácido fluorhídrico en la presencia de otro ácido mineral. Esto sirve para moderar la reacción entre él y el material silicatado finamente pulverizado (por esta razón se recomienda que todo el material de roca pulverizado sea humedecido con agua antes de la adición cautelosa del ácido fluorhídrico; el no hacer ésto, puede provocar sobrecalentamiento y consecuente pérdida de material por salpicaduras). A menudo se adiciona ácido nítrico para descomponer cualquier huella de minerales carbonatados, para oxidar sulfuros y materia orgánica y para convertir el hierro a su estado de oxidación mayor.

Para la descomposición de silicatos se recomienda frecuentemente la evaporación con mezclas de ácidos perclórico y fluorhídrico ya que es mucho más fácil de efectuar que la evaporación similar con ácido sulfúrico, habiendo se-

nos tendencia de la solución a salpicar, ya que las sales perclorato cristalizan más limpiamente que las correspondientes de sulfato. El residuo perclorato, a diferencia del residuo sulfato, es fácilmente soluble en ácido diluido.

La evaporación con adición de ácido mineral al ácido fluorhídrico sirve además para separar mucho del ion fluor que de lo contrario interfiere en la determinación de aluminio, titanio, potasio y otros ciertos elementos. El orden de efectividad en la separación de las cantidades residuales de fluor aumenta en el orden de los ácidos: nítrico - perclórico - sulfúrico. Langmyhr (53) probó que una doble evaporación con perclórico a una temperatura de 180°C reduce el nivel de fluor a un valor que puede ser alcanzado con vapores de ácido sulfúrico a una temperatura de 250°C, y que solo cantidades de microgramos pueden entonces ser recuperadas en el residuo.

El trabajo en el laboratorio de uno de los autores ha confirmado claramente estas observaciones, excepto que cantidades más grandes de fluor se recuperaron en cada caso, y que el único camino realmente efectivo para separar estas huellas de fluor fué adicionar piro-sulfato de potasio al residuo obtenido desde la evaporación del exceso de ácido sulfúrico y convertir la evaporación en una fusión. Este nuevo estado tiene la ventaja adicional de que el piro-sulfato es prontamente soluble en ácido clorhídrico caliente diluido, en contraste con el residuo de sulfato que es soluble sólo con dificultad. Tales soluciones, por supuesto, no se pueden usar para la determinación de potasio. Ciertos autores recomiendan que el material de roca silicatada se deje toda la noche con ácido fluorhídrico, ya sea a temperatura ambiente o a temperatura de un baño de vapor de agua; la adición de ácido perclórico u otros ácidos minerales es intentada al día siguiente. Este procedimiento es particularmente efectivo para descomponer todas aquellas rocas que son ricas en magnesio y/o cuarzo, y se recomienda como aplicable a la mayoría de las rocas silicatadas.

V.- METODOS DE DESCOMPOSICION POR FUSION

Los reactivos y soluciones requeridas para la preparación de las muestras así como para la determinación de los constituyentes, - lo mismo que los procedimientos, se dan con detalle en la referencia original respectiva.

(16-17)

TECNICA DE SOLUCION PARA ANALISIS DE SILICATOS Y METODOS ABSORCIOMETRICOS EN ANALISIS RAPIDOS DE SILICATOS

La técnica de disolución de la muestra con metaborato de litio-ácido nítrico hace posible la determinación rápida y precisa de los constituyentes mayores y menores de rocas silicatadas y minerales en una muestra simple.

La disolución se efectúa por adición del derretido de muestra fundida con el metaborato de litio directamente al ácido nítrico frío diluido que contiene - el estándar interno de cobalto.

La muestra puede ser tan pequeña como 20 mg y una vez que se tiene como solución, ésta es examinada usando técnicas de colorimetría, espectrometría de emisión y de fotometría de flama.

Por colorimetría se determinan SiO_2 , Al_2O_3 , P_2O_5 , Fe_2O_3 , TiO_2 , MnO , NiO y Cr_2O_3 ; por espectrometría de emisión además de los anteriores excepto el fósforo, son determinados los óxidos de Mg , Ca , Sr , Ba , Cu , Zn y Zr y por fotometría de flama, Na y K , pudiendo incluirse Rb .

La misma solución puede usarse para la determinación de varios elementos por espectrometría de fluorescencia de rayos-X y en espectrometría de emisión óptica por el plasma inductivamente acoplado. Cuando la solución es analizada por espectrometría de emisión, la seguridad del método es evaluada por comparación con análisis químico de muestras de cuatro rocas.

Los procedimientos son aplicables a todas las rocas silicatadas y minerales ordinarios y las siguientes producen soluciones claras de metaborato de litio-ácido nítrico: davidita (50 % de TiO_2), roca fosfatada 56b, espencita (15 %

de tierras raras), ceniza de lignita, sulfuro mineral-1, tungsteno mineral, lepidolita (8 % de F), W-1, actinolita, ceniza de volcán, sienita-1, T-1, GR y G-1. Además de éstos, se han preparado y analizado sin dificultad soluciones de turmalina, moscovita, serandita, catapleita, ilmenita, ilita y otros minerales refractarios.

DETERMINACION DE LOS CONSTITUYENTES

SILICIO. Se basa en la medición fotométrica de los ácidos heteropolares de molibdeno que son reducidos a azules de silicomolibdeno. Se debe adicionar ácido fuerte antes de la reducción del silicomolibdato, de otra manera el ácido molibdico mismo es reducido a azul de molibdeno. No son posibles resultados completamente aceptables sin un paso de despolimerización ya que el ácido silícico, particularmente en muestras sin diluir, polimeriza en reposo; si transcurren varios días antes de la preparación de la solución de la muestra diluida, aparece relativamente poco azul de silicomolibdeno.

La despolimerización es consumada por calentamiento de la solución de la muestra, recientemente preparada con molibdato a pH óptimo durante 2 horas.

FOSFORO. Se determina en una manera similar al silicio, por reducción de fosfomolibdatos a azules de fosfomolibdenos, la interferencia por silicato es bloqueada por control del pH y por adición de un gran exceso de hierro férrico. Se forman dos compuestos reducidos de fosfomolibdeno. Se forma primero la especie con una absorción máxima a 650 nm, y es gradualmente convertida a una segunda especie que tiene una absorción máxima a alrededor de 850 nm.

Interferencias. El elemento que interfiere más seriamente es el circonio y su efecto puede ser casi completamente superado en muchos casos por observación de las precauciones indicadas y efectuando la determinación inmediatamente después de la preparación de la solución de la muestra.

Los resultados para 11 muestras diferentes y que se encuentran en la referencia original muestran una desviación que vá de cero a 0.33.

ALUMINIO.- Su determinación se basa en la reacción cromogénica entre el aluminio y el aluminon. Una dificultad en el uso del aluminon es la de obtener un reactivo de alta calidad. Un importante factor que debe tomarse en cuenta es que la intensidad de color es dependiente de la temperatura y por lo tanto la solución debe mantenerse a temperatura constante por algún tiempo antes de la medición ya que el equilibrio no se obtiene inmediatamente. El aluminon es estable en ausencia de agentes que lo destruyan o que formen precipitados.

Para un completo desarrollo de color, el aluminio debe estar en estado iónico al tiempo de ajustar el pH y de adicionar el reactivo. Si el pH es demasiado alto, se forman especies poliméricas, las que no producirán un color pleno; esta dificultad se elimina calentando la solución acidificada sobre un baño de vapor de agua antes de estabilizar al pH correcto final.

Interferencias.- Bajo condiciones apropiadas, el aluminon es casi específico para el aluminio en rocas silicatadas y minerales. El berilio, el cromo y las tierras raras muestran la mayor interferencia, aunque rara vez es apreciable; el titanio en cantidades normales interfiere ligeramente.

HIERRO.- El procedimiento es ampliamente usado y bien conocido. Usa o-fenantrolina con una aplicable variación.

Resultados para 8 muestras diferentes dan una desviación de 0.0 a 0.15 entre los contenidos presente y encontrado.

MANGANESO.- Para las mismas muestras anteriores, los resultados dan una desviación que va de 0.0 a 0.01.

TITANIO.- Para las muestras mencionadas, los resultados tienen una desviación de 0.0 a 0.03.

Interferencias.- De vanadio y de molibdeno; el cromo puede causar bajos resultados a causa del CrO_4^{2-} en la solución testigo.

SODIO Y POTASIO.- Las mediciones en fotometría de flama se efectuaron usando una baja temperatura de flama, descritas en (6).

ESPECTROMETRIA DE EMISION

Precisión y exactitud.- Los datos de precisión dados en una tabla de la referencia original fueron reunidos en varios días y sobre varias muestras, se pueden considerar representativos. Los valores son para una determinación, pero no es difícil duplicar la precisión haciendo 4 determinaciones por muestra. La desviación estándar relativa está en el rango de 1 a 3 %. La exactitud es difícil de determinar, pero alguna aproximación se puede obtener por comparación de los valores espectroquímicos con los valores químicos y colorimétricos que aparecen también en una tabla en la referencia original en -- que se analizaron muestras de granito, peridotita, andesita y basalto.

El decremento en la sílice se debe a polimerización, la que continúa a baja velocidad hasta que finalmente se forma un gel en las paredes del recipiente. El hierro casi no es afectado por el tiempo. Una buena regla a seguir es preparar varios estándares al mismo tiempo que las muestras y correr éstas con un día de preparación.

DISCUSION.- Las técnicas determinativas pueden ser seleccionadas de acuerdo al tipo de muestra, equipo disponible y a la exactitud requerida. Una extensión obvia del método es el uso de técnicas de absorción de flama. Una ventaja de este método consiste en la posibilidad de preparar estándares simplemente por adición al ácido, disolviendo cantidades medidas de soluciones de nitrato metálico. El método espectrométrico es tan bueno o mejor en precisión y exactitud que los métodos colorimétricos y el tiempo por análisis es mucho menor.

(26)

ANALISIS RAPIDOS DE SILICATOS

Los métodos descritos aquí fueron iniciados por Shapiro en el año 1952 y fueron continuados en 1956, 1962 y 1967. En las figuras 1 y 2 aparecen los diagramas esquemáticos del primer método y del actual, respectivamente. Los métodos son denominados de dos soluciones que fué el primero desarrollado, y de solución simple que apareció en 1967, éste es más rápido pero el error -- por muestreo es mayor ya que utiliza 200 mg por 50 mg del primero.

En ambos se determinan los 10 constituyentes de interés; Si, Al, Fe, Ti, P, y Mn espectrofotométricamente y Ca, Mg, Na y K por espectrometría de absorción atómica que substituyó a la titulación automática con EDTA en la determinación de Ca y Mg y a la flama fotométrica en la de Na y K.

Aunque el procedimiento de dos soluciones utiliza descomposición con HF, los métodos se clasificaron en los de fusión ya que el de dos soluciones usa además fusión con NaOH y el de solución simple utiliza fusión con metaborato de litio.

Para ser aceptables, los métodos deben dar resultados que sumen a 100 ± 1 %. Están ideados para que los constituyentes mayores o sea aquellos de 10 % o más sean exactos a 1 % de la cantidad presente, son informados a lo más cercano al 0.1 %. Los constituyentes entre 1 y 10 % también son informados lo más cerca al 0.1 % pero son exactos a ± 0.1 % absoluto. En los constituyentes abajo de 1 %, los resultados son informados al 0.01 % y son exactos al ± 0.02 % absoluto. Estas exactitudes han sido confirmadas por comparación de los resultados de estos métodos con aquellos obtenidos con cuidadoso análisis convencional y por el uso de estándares primarios y secundarios.

Los métodos para preparación de soluciones de muestra son adecuados para todo tipo de roca, excepto unas pocas de tipo refractario. En algunos casos los silicatos muy refractarios pueden disolverse por descomposición con HF en cápsulas selladas bajo presión y calentamiento (20) y (21).

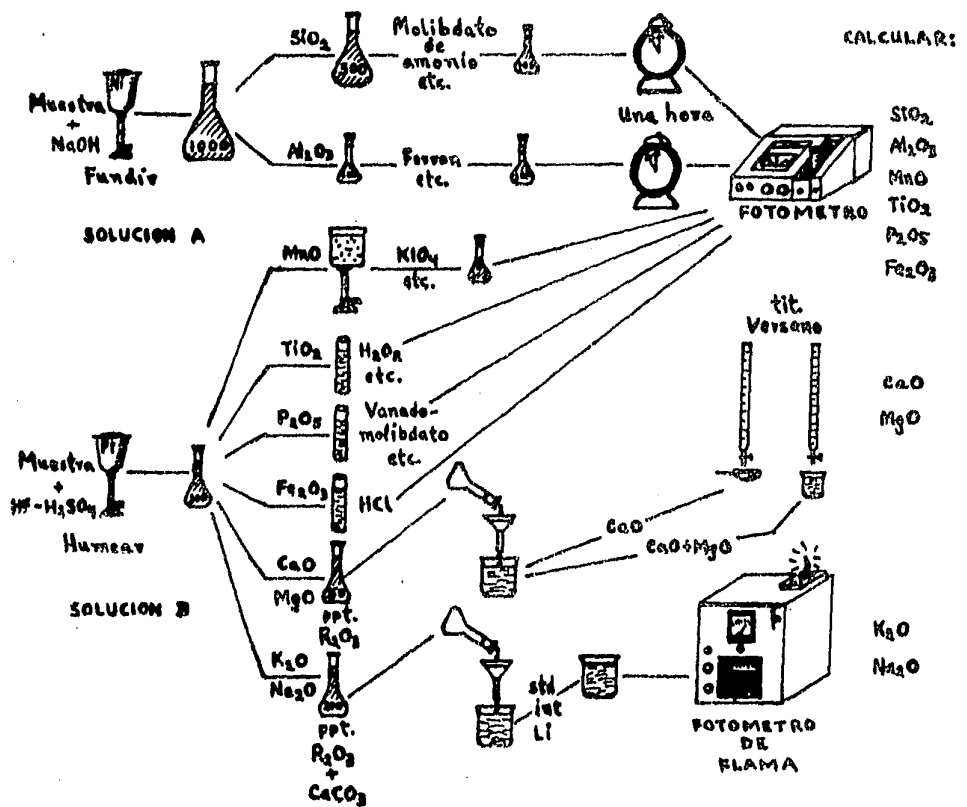
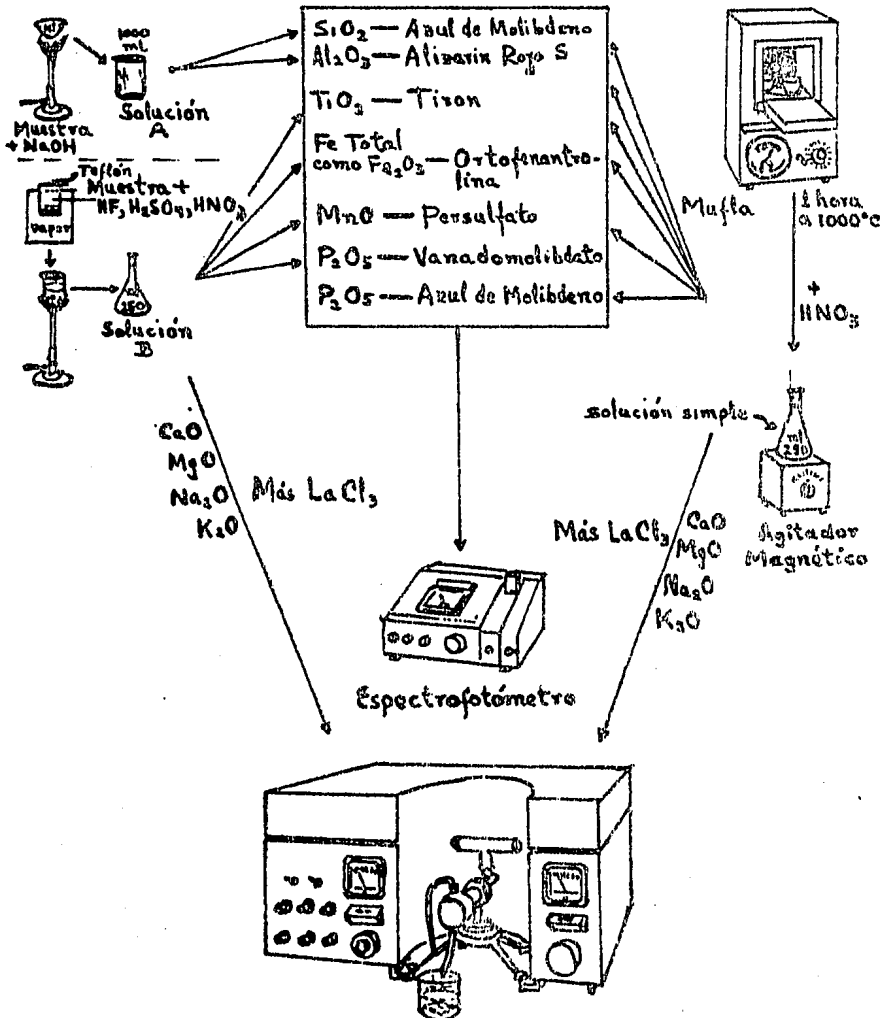


Fig. 1.- Diagrama de flujo para análisis rápidos de tocas silicatadas

Procedimiento de dos soluciones

Procedimiento de solución simple

Muestra + Fundente



Espectrofotómetro de Absorción Atómica
 Fig.2.- Diagrama de un análisis rápido de rocas

PROCEDIMIENTO DE DOS SOLUCIONES

Solución A. Se usa para las determinaciones de SiO_2 y Al_2O_3 . Las porciones de las muestras y los estándares son descompuestos por fusión con NaOH a una relativamente baja temperatura durante 5 minutos aproximadamente en crisoles de níquel. Después de enfriar, los derretidos son filtrados con agua y las soluciones son acidificadas con ácido clorhídrico.

Ocasionalmente, con algunos materiales de fino granulado tales como arcilla, hay una tendencia durante la fusión de un poco de muestra a flotar sobre la superficie del NaOH derretido y queda inatacado. Cuando esto ocurre, el crisol es agitado, se deja enfriar y luego es recalentado para que la composición sea completa.

Se usan porciones de muestra y estándar de 50 mg para eliminar la necesidad de hacer dobles diluciones, lo que se requeriría con muestras mayores. Además el silicio es inestable en solución a concentraciones arriba de 200 ppm. Este procedimiento asegura la estabilidad del silicio.

Los altos porcentajes de SiO_2 (aproximadamente de 40 a 100 %) requieren que la exactitud y precisión de esta determinación sea mayor que aquellas necesarias para la mayoría de los otros constituyentes. Por esta razón debe darse particular cuidado al mezclado y pesado de las muestras, a las fusiones y al manipuleo de las relativamente concentradas soluciones de los derretidos antes de la dilución.

Solución B. Se usa para la determinación de hierro total, MgO , CaO , TiO_2 , P_2O_5 , MnO , Na_2O y K_2O .

Las muestras son digeridas sobre un baño de vapor de agua toda la noche con una mezcla de HF , H_2SO_4 y HNO_3 . Este procedimiento descompone casi todos los minerales que están presentes normalmente.

La materia orgánica es destruida por la adición de unas pocas gotas de una mezcla de ácidos perclórico y nítrico después de calentamiento a vapores de ácido sulfúrico. Cualquier dióxido de manganeso formado por oxidación es entonces reducido y vuelto soluble por la adición de sulfato de hidrazina.

Raramente quedan residuos apreciables; si así es, deberán ser separados, identificados y analizados por los métodos apropiados.

DETERMINACION DE CONSTITUYENTES.

SiO_2 . Se usa un método de azul de molibdeno.

Así como en la preparación de la solución A, los factores que gobiernan la precisión deben tener particular atención para evitar errores que puedan afectar seriamente la exactitud. Todas las alícuotas de la solución A deben ser precisamente medidas con una misma pipeta de 8 ml. Se pueden lograr mediciones suficientemente precisas con una pipeta de transferencia ordinaria, pero mejor precisión se logra con una pipeta con llave de paso.

Los procedimientos se basan en el uso de una pipeta mecánica para distribuir reactivos; su uso asegura un alto grado de reproducibilidad y elimina la necesidad de usar frascos volumétricos ya que el volumen final es el mismo para testigos, estándares y muestras, debido a que las alícuotas y todos los reactivos se miden con precisión. Elimina también la necesidad de agitar debido a su fuerza de agitación. Aún cuando sean analizadas tan pocas muestras como seis, se prefiere su uso para la adición de reactivos en la determinación de SiO_2 y Al_2O_3 .

Resultados altamente consistentes son prontamente obtenidos cuando las soluciones son preparadas recientemente, o sea, con no más de 48 horas antes de su uso. Para evitar la inconveniencia de las pesadas de reactivos a la vez, un suministro de doce o más recipientes de cada reactivo seco es prepesado con un tiempo conveniente y es guardado para usar cuando sea necesario.

Al_2O_3 . La alúmina es determinada por medición de la absorción de la luz a 475 nm por una solución en la cual el aluminio ha sido convertido a un complejo alizarín rojo-S de calcio aluminio.

Cuando se usan muestras de 50 mg para la preparación de la solución A y se usa una alícuota de 15 ml, la determinación se puede hacer en muestras que contienen hasta 24 % de Al_2O_3 ; para muestras que contengan de 24 a 36 %, de-

de usarse una alícuota de 10 ml en lugar de la usual de 15 ml, debiendo adicionarse 5 ml de la solución testigo para mantener el mismo pH y concentración de sales inertes como en las soluciones estándar.

Cantidades apreciables de hierro y titanio también forman complejos coloreados que absorben a 475 nm. La interferencia del hierro es eliminada por el uso de ferrocianuro de potasio y ácido tioglicólico como agentes complejantes. Se requieren ambos reactivos para eliminar completamente la interferencia. La interferencia del titanio no es eliminada pero su efecto se puede corregir por medio de una tabla deducida empíricamente y que se aplica en el paso cuatro de los cálculos.

Hierro total. El método para la determinación de hierro total (como Fe_2O_3) se basa en el desarrollo del color naranja con α -fenantrolina después de que el hierro es reducido con hidrocloreuro de hidroxilamina y la solución es regulada con citrato de sodio. Cuando 5 ml de la solución B se usan, el método queda diseñado para analizar muestras conteniendo de 0 a 15 % de hierro total (como Fe_2O_3). Cuando excede este porcentaje, se usa una alícuota menor.

TiO₂. La determinación de titanio está basada en el color amarillo producido con Tiron (disulfonato de disodio-dihidroxibenceno). El hierro férrico también reacciona con el Tiron para producir una solución púrpura que puede ser decolorada por reducción con ditionito de sodio.

El dióxido de titanio en el rango de 0 a 3 % se determina con 5 ml de la solución B; para mayores concentraciones se tomará una alícuota menor.

MnO. La determinación de manganeso utiliza la intensidad de color del ion permanganato desarrollado por persulfato, con plata como catalizador. Con una concentración suficientemente alta de plata, el color puede desarrollarse plenamente en 1 hora a temperatura ambiente.

Se usan 25 ml de la solución B, cantidad que es apropiada para concentraciones que fluctúan de 0 a 3 %. Para los casos en que la muestra excede el 3 % de Mn, se requiere una alícuota menor.

P_2O_5 . El contenido de fosfato (P_2O_5) se determina por medición de la luz absorbida a 420 nm por una solución que contiene el complejo ácido molibdo--vanadofosfórico amarillo. Fué seleccionada la longitud de onda de 420 nm para proporcionar una adecuada sensibilidad y para minimizar el efecto del hierro. A esta longitud de onda, no obstante, cada 4 % de hierro total como Fe_2O_3 en la muestra, hará que el valor de P_2O_5 sea mayor en 0.01 %, a menos que se haga la corrección.

MgO .- CaO .- Na_2O y K_2O .-

Las tierras alcalinas, las cuales se determinaron por titulación automática fotométrica con EDTA en Shapiro y Brannock (1962) y los álcalis anteriormente determinados por técnica de emisión de flama, se determinan ahora por espectrometría de absorción atómica. Se adiciona lantano como agente liberador a todos los testigos, estándares y muestras y los cuatro elementos se determinan directamente desde la misma solución. En general, se pueden esperar los resultados a estar en $\pm 1-2$ % de la cantidad presente, lo cual es adecuada exactitud para estos constituyentes a los niveles en que normalmente se encuentran. A niveles por encima del 15 %, que es la concentración máxima legible sin más dilución, se obtiene un mejor valor para Ca o Mg por titulación visual con EDTA. Para Na y K se hace una dilución y las soluciones son releídas más cuidadosamente en duplicado o triplicado por espectrometría de absorción atómica.

PROCEDIMIENTO DE SOLUCION SIMPLE

Una solución simple satisfactoria para la determinación de los mismos 10 constituyentes descritos en el método de dos soluciones se puede preparar rápidamente por fusión de las muestras con un fundente metaborato-tetraborato de litio. El uso del metaborato de litio para este propósito fué primero reportado por Ingamells en 1964 (15), quien más tarde sugirió su uso en espectrometría de absorción atómica (17). Los procedimientos espectrofotométricos también se han aplicado a una solución preparada con un fundente metaborato

(16), (17).

En este método se prefieren crisoles de grafito para la fusión porque el uso alternativo de los crisoles de níquel dá derretidos que los mojan, se adhieren a ellos y son gravosos de disolver. Los derretidos hechos en grafito son removidos fácilmente en la forma de perlas o glóbulos porque no mojan el crisol. En el uso de las fusiones con metaborato de litio con muchas muestras, se encontró que aquellas que contenían altas concentraciones de hierro (alrededor de 15 % de Fe_2O_3) se adherían tenazmente a los crisoles. Usando tetraborato de litio que es un fundente más ácido, se superó esta dificultad pues la separación desde la superficie del grafito fué fácil; sin embargo, los valores obtenidos para la sílice fueron erráticos, mientras que los obtenidos con metaborato resultaron excelentes. Un fundente mezclado, las proporciones del cual se determinaron empíricamente, condujo a la buena separación desde el grafito aún a niveles de mineral de hierro y también produjo buenos resultados para la sílice.

La relación fundente-muestra debe ser tan baja como sea posible porque aún los reactivos más puros contienen impurezas que llegan a ser significativas con una relación elevada. El tamaño de la muestra deberá, además, ser tan alto como sea posible para asegurar el muestreo apropiado de la mezcla de minerales de la que consta la roca. No obstante, la cantidad de fundente-muestra no debe ser demasiado grande porque debe adaptarse fácilmente dentro del crisol de grafito y también porque la perla debe disolver en un tiempo razonablemente corto. La concentración de los constituyentes en solución debe ser suficientemente elevada para ajustar las menos sensibles determinaciones aún bastante bajas para evitar sílice gelatinosa desde la precipitación. Para satisfacer estas condiciones, se decidió usar 200 mg de muestra y 1.2 g de fundente y diluir el derretido disuelto a 250 ml. Esto proporciona una solución en la que SiO_2 , Al_2O_3 , Fe total como Fe_2O_3 , TiO_2 , P_2O_5 y MnO pueden ser determinados por procedimientos espectrofotométricos, y CaO , MgO , Na_2O y K_2O pueden ser determinados por espectrometría de absorción atómica usando proce

dimientos los cuales, excepto para P_2O_5 , son muy similares a aquellos descritos por el método de dos soluciones. La presencia de sílice en la solución simple impide el uso del procedimiento del vanadomolibdato para pequeñas cantidades de P_2O_5 , de modo que es substituido por un procedimiento de azul de molibdeno, que puede usarse en la presencia de sílice.

DETERMINACION DE CONSTITUYENTES

SiO_2 . La sílice en concentraciones que exceden de los 200 mg/ml forma polímeros que no reaccionan con el reactivo molibdato. Se encontró, sin embargo, que la presencia de iones fluoruro a las concentraciones apropiadas, lleva a la despolimerización. El procedimiento es similar al descrito en el método de dos soluciones. Se debe usar vasos de plástico porque los vidrios son lo suficientemente atacados por la solución de NaF y lleva a resultados erráticos.

Al_2O_3 . Los reactivos, procedimiento y cálculos son idénticos a los descritos para el procedimiento de dos soluciones, excepto que se usa una alícuota diferente. Su determinación no se afecta aún cuando esté presente fluoruro como es común en las rocas fosfatadas, en cambio en el procedimiento de dos soluciones se requiere la separación.

HIERRO TOTAL. El procedimiento es similar al descrito por el método de dos soluciones, excepto por la medida de la alícuota. El estándar de comparación puede ser una muestra conocida o un estándar externo preparado como se describe en reactivos.

TiO_2 . El procedimiento es idéntico al descrito para dos soluciones, excepto en la alícuota, que es diferente.

MnO. La determinación es similar a la descrita para el procedimiento de dos soluciones.

P_2O_5 . Los reactivos usados en el método de dos soluciones reaccionan con el silicato presente en la solución simple, por lo tanto, en ésta, se usa un procedimiento alternativo de azul de molibdeno. La absorbancia es lineal a alrededor de 2 % de P_2O_5 . Si la concentración es 10 % o más, se usa el procedi-

miento para rocas fosfatadas (26); si se halla en el rango de 2 a 10 %, se usa el procedimiento descrito en la referencia original, con una alícuota más pequeña de la solución simple.

MgO.- CaO.- Na₂O.- y K₂O.-

Estos elementos son determinados como en el método de dos soluciones, excepto por algunas modificaciones que se originan en la composición de la muestra. En aquél, sulfato está presente pero sílice está ausente. En este de solución simple, sucede lo contrario pero además está presente borato. Como resultado, las soluciones estándar deben también ser diferentes. En ambos métodos el calcio en piedras calizas y en rocas fosfatadas, con suficiente dilución, se puede determinar a alrededor de 2 % relativo, pero se obtiene un mejor resultado a través de titulación visual para CaO + MgO usando EDTA como es descrito en el procedimiento para la determinación de total de CaO + MgO en rocas carbonatadas y rocas fosfatadas en la misma referencia original. Esto también procede para cuando CaO o MgO exceden el 15 %. Si Na₂O o K₂O exceden el 15 %, se preparan soluciones más diluidas a partir de la solución simple.

Si el instrumento no es de alta sensibilidad, es aconsejable examinar el total de las soluciones rápidamente para cada constituyente, para diferenciar aquellos abajo de 3 %, de aquellos arriba del mismo. Releer aquellos abajo de 3 % usando el estándar de 3 % para poner la lectura a un máximo. Releer los que están arriba de 3 % entre los estándares apropiados. Es importante tener en corchete las lecturas de la muestra entre los estándares, ya que las respuestas no son completamente lineales, pero por otra parte no hay interferencias de interelemento y otras que afecten los resultados adversamente.

(27)

ESQUEMA DE ANALISIS DE SILICATOS BASADO EN LA
FUSION DE METABORATO DE LITIO SEGUIDA POR ES-
PECTROFOTOMETRIA DE ABSORCION ATOMICA

En este método se dá un procedimiento y los resultados para la determinación de Si, Al, Ti, Fe, Ca, Mg, Na, K y Mn en doce rocas silicatadas estándar cubriendo el rango de composiciones encontrado más a menudo en análisis de rutina de silicatos. El sistema de disolución metaborato de litio-ácido nítrico fué preferido para sílice ya que no incluye problemas y no necesita equipo especial. El uso de los reactivos propuestos hace posible la determinación de aquellos constituyentes que no son fácilmente determinados por absorción atómica sino usando procedimientos espectrofotométricos (16) o espectrográficos (17) previamente aplicados a similares partidas de soluciones. Por estas razones y porque los resultados están en excelente concordancia con los valores preferidos citados, se recomienda el presente esquema, en el que la absorción atómica juega un papel principal.

APARATO. Se usó un espectrofotómetro de absorción atómica Perkin-Elmer con el quemador de cabeza Boling o con el quemador de óxido nitroso estándar. -- Los parámetros del instrumento se dan en la tabla I.

TABLA I.- PARAMETROS INSTRUMENTALES

Elemento	Oxidante	Long. de onda nm	Ancho de rendija mm	Escala de expansión usualmente requerida	Tipo de lámpara
Sílice	Oxido Nitroso	251.6	1.0	X 1	Intensitron
Aluminio	Oxido Nitroso	309.3	0.3	X 1	Intensitron
Titanio	Oxido Nitroso	364.3	1.0	X 5	Intensitron
Magnesio	Aire	285.2	3.0	X 1	Intensitron
Calcio	Aire	422.7	1.0	X 1	Intensitron
Hierro	Aire	248.3	0.3	X 1	Intensitron
Sodio	Aire	589.0	0.3	X 1	Vapor de Osram
Potasio	Aire	766.5	3.0	X 5	Vapor de Osram
Manganeso	Aire	279.5	1.0	X 5	Vapor de Osram

Se preparan las soluciones patrón y los estándares de referencia.

DETERMINACION DE CONSTITUYENTES

SILICIO.- Aspirar la solución directamente en una flama de óxido nitroso.

ALUMINIO.- Cuando las concentraciones de hierro, calcio y magnesio están abajo de 100 ppm, como es usual, efectuar los análisis directamente sobre la solución de muestra con una flama de óxido nitroso.

Quando la concentración de cualquiera de estos elementos excede esta cantidad, adicionar lantano para dar una concentración final de 1 %.

TITANIO.- Una alícuota de la solución de muestra recibe un tratamiento de evaporación a sequedad, disolución y filtración conforme a la referencia original. Finalmente, se aspira el filtrado contra estándares contra estándares por el uso de la escala de expansión 5 o 10 veces.

HIERRO.- Diluir una alícuota de la solución de muestra con ácido nítrico (1 + 24) y adicionar suficiente metaborato de litio para llevar su concentración final a 0.56 %).

CALCIO.- Diluir una alícuota de la solución de muestra (el contenido final de sílice debe ser menor de 160 ppm) con ácido nítrico (1 + 24). Adicionar suficiente solución de metaborato de litio y de lantano para llevar sus concentraciones finales a 0.56 y 1.0 %, respectivamente.

MAGNESIO.- Tratar la solución de muestra en una manera similar al calcio, excepto que ninguna precaución es necesaria para mantener el contenido de sílice abajo de 160 ppm.

SODIO.- Diluir una alícuota apropiada de la solución patrón (usualmente 10 ml diluidos a 250 ml) con agua.

POTASIO.- Usar la solución preparada para sodio, para conservar la solución patrón. Una escala de expansión de 2 es usualmente necesaria.

MANGANESO.- Aspirar la solución de muestra directamente.

EFEECTO DE INTERFERENCIA

Se efectuaron vastas pruebas de interferencia para tener en cuenta la aplicación del método sobre el rango usual de variaciones en la composición en--

contrada en el análisis de silicatos.

Las partidas de soluciones de roca contienen, desde la fusión además de nitrato y metaborato de litio, silicio, aluminio, hierro, calcio, magnesio, sodio, potasio, titanio, manganeso y fósforo como sus constituyentes usuales.

El fósforo y el titanio se probaron al máximo usualmente encontrado en rocas silicatadas comunes. El resto de los constituyentes se probó para indicar su efecto en caso que ellos constituyeran el 100 % de la muestra original. Los resultados de estas pruebas están resumidos en la tabla II.

En suma, el 0.56 % de metaborato de litio, que es la concentración en la solución de muestra, no interfiere en las determinaciones de hierro y de silice.

Excepto para titanio, que fué estudiada en ácido clorhídrico, las interferencias para el resto de los elementos se estudiaron en un medio apropiado de ácido nítrico. El contenido de ácido en muestras y estándares debe ser, por supuesto, aproximadamente comparable.

Los análisis se hicieron en doce estándares de rocas analizadas que se presentan en una tabla en la referencia original. Se efectuaron tres determinaciones completas para cada muestra y se calculó la media. La desviación representa la diferencia entre los valores obtenidos por este método y aquellos de Ingamells y Suhr (7), Goldich y colaboradores (8) y de Roubault, de la Roche y Govindaraju (9).

El método propuesto se probó así para doce estándares cubriendo un amplio rango de composiciones para dióxido de silicio, óxido de aluminio, dióxido de titanio, hierro total y para los óxidos de calcio, magnesio, potasio, sodio y manganeso (II).

Los resultados obtenidos tienen una desviación estándar relativa o error relativo menor de 1 %, excepto para cuatro determinaciones en que se obtuvieron errores relativos que van de 3.47 a 13.88 % que, no obstante, corresponden a distintas muestras.

A continuación se presenta la tabla II para el estudio de interferencias.

TABLA II

Elemento estudiado	Conc. estud. ppm	Ninguna interf. hasta		Interf.	Corrección	Rango óptimo para la Dtn. con el procedimiento propuesto. ppm
		elemento	límite ppm			
Hierro	10	Ti	20	----	----	2 a 10
		Ca, Mg, Na, K	100			
		Si	400			
		Al	250			
		P	1			
Silicio	300	K, Na, Ca, Mg } Fe, Al	100	----	----	300 a 600
		Ti	30			
Aluminio	60	K, Na, Ca, Mg } Fe	120	LiBO ₂	Adicionar Li a los estándares	38 a 72
		Ti	60			
		Si	300			
Potasio	1	Fe, Al, Ca, Mg	10	Na arriba de 5 ppm LiBO ₂	Adicionar Li a los estándares Adicionar Na a los estándares cuando necesario	0.5 a 1.5
		Ti	1			
		Na	5			
Sodio	1	Fe, Al, Ca, Mg } K	10	LiBO ₂	Adicionar Li a los estándares	0.5 a 1.25
		Ti	1			
Titanio	60	-----	--	Complejo	Ajustar el contenido de Al entre 750 y 1000 ppm y acidez a 4N con respecto al HCl	8 a 60
Magnesio	1	Fe, K, Na, Ca	100	Si Al LiBO ₂	Adicionar 1 % de La a muestra y estándares. Adicionar Li a los estándares	0.5 a 3
		Ti	10			
Calcio	3	Fe, K, Na, Mg	100	Si Al LiBO ₂ Ti	Mantener el contenido de SiO ₂ abajo de 150 ppm. Adicionar 1 % de La a muestra y estándares. Adicionar Li a los estándares	0.75 a 7
Manganeso	0.5	Fe, Ca, Mg } K, Na	100	LiBO ₂	Adicionar Li a los estándares	0.2 a 3.5
		Ti	5			
		Si	30			

OPTIMIZACION DE LA DESCOMPOSICION DE ROCA SILICATADA PARA LA DETERMINACION DE LOS ELEMENTOS MAYORES POR ESPECTROFOTOMETRIA DE ABSORCION ATOMICA

Se describe un método rápido y versátil para la descomposición de rocas silicatadas y la determinación exacta de los 10 constituyentes de interés. Las soluciones obtenidas se estabilizaron para que las mediciones fueran comparables con aquellas hechas sobre soluciones estándar de roca. Las interferencias fueron evitadas. Se aplican los más importantes métodos de descomposición de roca silicatada y se combinan, y en algunos casos se mejoran las características de cada uno para obtener el procedimiento final.

Los óxidos de Si, Al, Ti, hierro total como Fe_2O_3 , Ca, Mg, Na, K, P y Mn pueden ser determinados por absorción atómica y/o colorimetría. Para el fósforo y el titanio se prefieren métodos colorimétricos ya que el primero no se puede determinar directamente por absorción atómica, y el segundo tiene una baja sensibilidad.

Un importante aspecto de la espectrofotometría de absorción atómica y de otras técnicas como fotometría de flama y colorimetría y que está directamente relacionado con la descomposición de la muestra es el uso de estándares.

Para algunos elementos se han usado exitosamente soluciones estándar preparadas desde sales puras, pero los resultados para elementos tales como silicio y aluminio no son muy buenos. El uso de estándares artificiales puede producir malos resultados a causa de las diferencias en la composición y en las propiedades físicas entre muestras naturales y matrices de estándar artificial. De este modo, es altamente deseable usar las varias rocas estándar con una composición bien establecida, pero demandando que las soluciones preparadas desde ellas tengan ciertas cualidades como estabilidad, de manera que puedan usarse para más de un conjunto de muestras, ahorrando tiempo y material. Otro requerimiento es que el nivel de sólidos disueltos en la matriz debe ser bajo para facilitar la exactitud en las determinaciones. Es también preferible poder usar la misma solución estándar para todas las determinaciones.

nes.

El presente escrito reporta un método para la descomposición de rocas silicatas y da una solución que contiene todos los elementos de la roca pero únicamente una cantidad total baja de sólidos.

Métodos diseñados para análisis por absorción atómica.

Se consideraron aquí sólo aquellos sobre la base de un ataque simple y posterior determinación de todos los elementos mayores y menores en la solución obtenida. Los métodos son esencialmente variantes de dos temas: Descomposición en vasija de presión y Fusión con metaborato de litio.

DESCOMPOSICION EN VASIJA DE PRESION (11), (20), (21), (31), (32). El ácido fluorhídrico se usa sólo o junto con otros ácidos en una bomba sellada herméticamente. Los fluoruros son entonces estabilizados con alcohol, cloruro de aluminio, o más a menudo ácido bórico. Esto produce buenos resultados pero tiene dos inconvenientes principales: a) algunos minerales resistentes tales como circón, turmalina, casiterita, óxidos de titanio y en algunos casos alúmina polimorfa no son completamente descompuestos. b) los aniones fluoruro producidos causan las inconveniencias discutidas más adelante.

FUSION CON METABORATO DE LITIO (15), (16), (17), (24), (34). Este fundente ha sido señalado como uno de los más efectivos en la descomposición de rocas silicatadas, dando completa fusión de la mayoría de los minerales de roca silicatada. Por otra parte, se encontró en este método que una mezcla de carbonato de litio y ácido bórico, da descomposición más rápida de minerales tales como concentrados de circón. El producto se puede disolver en ácido fluorhídrico, nítrico, clorhídrico y así sucesivamente. Las más importantes variantes son las siguientes:

(A) Acido nítrico. (15), (16), (17).- En este caso la estabilidad de las especies silicio y aluminio en la solución es algo cuestionable. Se encontró en este método que la polimerización empieza después de aproximadamente 8 horas, como se muestra en la figura 3, la cual se refiere a una solución preparada desde una granodiorita típica. Se encontró que la concentración aparen-

te de silicio en la solución era la misma después de 20 horas, independientemente del contenido de sílice de la roca original (de 50 a 96 %). Parece establecerse un equilibrio entre la sílice precipitada y la solución después de este tiempo. A pesar de estas inconveniencias, el método tiene las ventajas de rapidez y simplicidad (toma alrededor de 15 minutos disolver el producto de fusión), la matriz es muy apropiada para esto y para las determinaciones colorimétricas porque el nitrato no produce interferencias y la cantidad de sólidos en la solución es baja.

(B) Acido fluorhídrico. Los fluoruros pueden ser estabilizados con ácido bórico (24) o por disolución directa con ácido fluobórico (34). La matriz es la misma en ambos casos. La ventaja de este método es que las soluciones pueden ser guardadas por un largo tiempo; las desventajas son que la alta concentración de boro disminuye la señal del aluminio en espectrofotometría de absorción atómica por casi 30 % e incrementa el fondo por un factor de casi 10, quizás por formación de compuestos refractarios en la flama; la presencia de fluoruro interfiere con la determinación colorimétrica de titanio, y en espectrofotometría de absorción atómica si la cantidad de fluoruro es elevada hay ataque sobre cualquier parte de titanio del instrumento expuesta a la muestra. La cantidad de sólidos es también excesiva, alrededor de 3.5 % en (34) y 2.2 o 1.3 % respectivamente para las dos soluciones obtenidas en (24), tal como se encontró por el presente método por evaporación del solvente de las diferentes muestras. También por este método se llegó a la conclusión de que ningún atomizador puede trabajar satisfactoriamente con soluciones que contienen más de 1 % de sólidos. Estos problemas también se presentan con la solución obtenida por el método de vasija de presión.

INTERFERENCIAS

QUIMICAS. Estas pueden ser clasificadas en dos grupos:

(a) Efectos de inter-elemento. Los más importantes son aquellos producidos por aluminio, silicato y sulfato en conjunción con calcio y magnesio. Pueden ser superadas por el uso de agentes protectores, generalmente agentes quelan-

tes como EDTA o agentes liberadores como lantano, bario y estroncio. Para este método el bario es superior al estroncio (figura 4), a causa de su más bajo potencial de ionización y de su capacidad para formar complejos más fuertes Al-O-metal.

(b) Componentes introducidos por reactivos químicos. La más importante es la producida por los aniones fluoborato, descrita anteriormente.

DE IONIZACIÓN. Estas son importantes no sólo para metales alcali en una flama aire-acetileno sino también para metales alcalinoterreos, aluminio y silicio en una flama óxido nitroso-acetileno. Las señales para el aluminio y el silicio decrecen por alrededor de 20 y 5 % respectivamente. En el presente método se encontró que el potasio es efectivo para suprimir estas interferencias.

EL METODO COMBINADO

No hay duda que los aspectos ventajosos de los diferentes métodos se pueden combinar en un procedimiento simple. El método combinado que es el presente, se basa en el método de Ingamells (16), (17) porque considera que es el más satisfactorio, aparte de la estabilidad de las soluciones.

Si se adiciona una pequeña cantidad de EDTA antes de la dilución a volumen final, el contenido aparente de la mayoría de los iones, excepto aquellos derivados de la sílice, permanecen constantes por varios meses. El contenido aparente de sílice comienza a cambiar después de 30 horas pero menos que en la ausencia de EDTA y la solución se puede conservar estable por meses si es adicionado también algún fluoborato (figura 5), independientemente de la naturaleza de la muestra de roca.

El sistema nitrato-EDTA no produce interferencias de interelemento y las interferencias de ionización son suprimidas por la adición de bario para la determinación de metales alcali y alcalinoterreos, y de potasio para la determinación de silicio y aluminio.

Preparar la solución de muestra como se describe en el procedimiento de la referencia original.

INTENSIDAD EN UNIDADES ARBITR.
(conc. aparente)

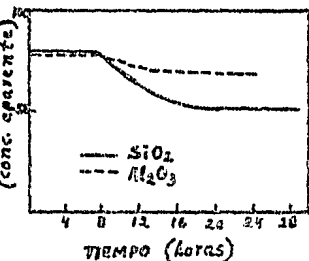


Fig. 3. - Estabilidad de la señal para silicio y aluminio en una roca granodiorita. La misma solución de muestra fue medida a diferentes tiempos, y siempre comparada con una solución de muestra reciente.

INTENSIDAD EN UNIDADES ARBITR.
(conc. aparente de Ca)

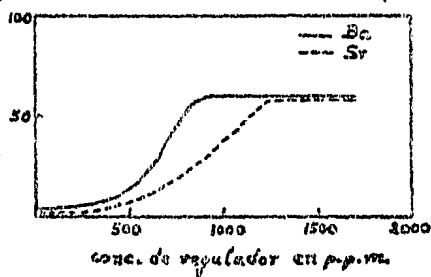


Fig. 4. - Efecto liberador de bario y estroncio sobre la señal de calcio. El efecto sobre el magnesio es similar.

INTENSIDAD EN UNIDADES ARBITR.
(conc. aparente de silicio)

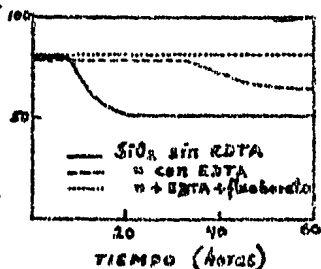


Fig. 5. - Estabilidad de la señal para silicio en tres diferentes matrices, medida a diferentes tiempos y comparada con la de una solución reciente.

Preparar las soluciones en la siguiente forma:

SOLUCION (A) para Si y Mn

Transferir inmediatamente una alícuota de 25 ml, adicionar 5 ml de solución de fluoborato y 5 ml del estabilizador de potasio y diluir a volumen con agua desmineralizada.

SOLUCION (B) para Al y Mn

A otra alícuota de 25 ml, adicionar 5 ml del estabilizador de potasio y llevarlo a volumen con agua desmineralizada. Esta solución es mejor que la solución (A) para la determinación de manganeso.

SOLUCION (C) para Ca, Mg, Fe, Na, K, Ti y P .

Transferir una alícuota de 5 ml, adicionar 5 ml del estabilizador de bario y llevar a volumen con agua desmineralizada.

VI.-METODOS DE DESCOMPOSICION POR ACIDO FLUORHIDRICO

Los reactivos y soluciones requeridas para la preparación de las muestras así como para la determinación de los constituyentes, lo mismo que los procedimientos, se dan con detalle en la referencia original respectiva.

(20)

UN NUEVO METODO PARA DESCOMPOSICION Y AMPLIO ANALISIS DE SILICATOS POR ESPECTROMETRIA DE ABSORCION ATOMICA

En este método una porción simple del material de roca se usa para el análisis y la descomposición se lleva a cabo en una vasija especialmente diseñada, hecha de teflón (Du-Pont) sin pérdidas por volatilización con ácido fluorhídrico a 110°C. Un sistema de ácidos fluobórico-bórico se encontró para proveer un medio de descomposición favorable y un conveniente sistema de matriz simple, libre de sales. Las condiciones se desarrollaron por suficiente inhibición de la velocidad de descomposición hidrolítica del ácido fluobórico. Esta matriz disminuye significativamente o elimina completamente las interferencias químicas, de ionización, de matriz e instrumentales para las mediciones por absorción atómica. El sistema permite una muestra libre de contaminación por manipulación en equipo de vidrio, asegura la estabilidad de la solución de muestra, elimina la necesidad de confrontar estrechamente los constituyentes de la matriz de la muestra y las soluciones estándar, contribuye a la estabilidad de la señal, y provee un ambiente libre de interferencias para las rápidas y confiables determinaciones espectrométricas por absorción atómica de silicio, aluminio, titanio, vanadio, calcio y magnesio -- usando una flama de óxido nitroso-acetileno y para hierro, potasio y sodio -- usando una flama de aire-acetileno.

El propósito de la presente investigación fué desarrollar un amplio pero simple sistema analítico para la determinación de todos los elementos mayores y menores en silicatos del tipo de composición tectita.

Los parámetros investigados fueron: el diseño de una vasija de descomposición que evitara confiablemente las pérdidas a causa de la volatilización de constituyentes potencialmente volátiles, reducción y aleación, y contaminación de la solución de muestra; la conversión de la solución de muestra en una matriz desde la cual pudieran efectuarse directamente todas las determinaciones sin cualquier otro tratamiento posterior.

El análisis de muestras de tamaño pequeño para tantos constituyentes como fuera posible directamente desde una solución simple de muestra y eliminar la necesidad de los pasos para separación y/o concentración, fueron consideraciones encaradas en el desarrollo del presente método. Aunque efectivos extractantes con elevada selectividad para elementos simples o grupos de elementos son aprovechables, la naturaleza compleja y la a menudo insospechada variante composición del material investigado, tiende a impedir el uso de cualquier paso separativo. Los ajustes de pH en medio regulado de soluciones de muestra crea problemas de estabilidad de solución, es decir, precipitación y subsecuente coprecipitación. La coexistencia de más de un estado de valencia de muchos elementos multivalentes en estos sistemas, requiere que la configuración preferencial de valencia sea intentada a lograr las condiciones optimizadas de extracción. Las complejidades comprendidas, ambas, analíticas y de manipulación, están implícitas en este breve esquema.

El desarrollo de un sistema de descomposición ácida debe eliminar la necesidad de usar sales fundentes. No obstante, un sistema de ácidos útil para la determinación de sílice, requiere la presencia de ácido fluorhídrico, el cual induciría a problemas de contaminación en artículos volumétricos de vidrio. Como frascos o matraces volumétricos de plástico no son aprovechables aún, e intentos a usar pipetas de polipropileno fueron insatisfactorios, llegó a ser necesario investigar y desarrollar un medio que evitara contaminación y al mismo tiempo probara ventajas cuando fuera aplicado a las mediciones de absorción atómica.

Los requerimientos fueron satisfechos por el desarrollo de la matriz de --

Los ácidos fluobórico-bórico.

El medio fué encontrado atractivo porque no introduce sales catiónicas a la solución de muestra. Permite mediciones de volumen en recipientes de vidrio calibrados sin contaminación a cualquier grado analítico importante. -- Contribuye a la estabilidad de la señal. El rasgo signficante es la habilidad del sistema de compensar efectos de interelemento y así eliminar el fenómeno de interferencia. Facilita las determinaciones directas de nueve elementos.

INSTRUMENTO.- Las mediciones de absorción atómica se realizaron sobre una unidad Perkin-Elmer con una conexión registradora de Instrumento Texas Servo-riter. Las condiciones del instrumento están resumidas en la tabla I de la referencia original.

Las soluciones patrón estándar para gráficas de calibración se prepararon -- desde reactivos Specpure Johnson, Matthey Co., Ltd. Su preparación se resume en la tabla II de la referencia original.

RESULTADOS Y DISCUSION. El método fué comprobado por el análisis de cuatro -- estándares de roca silicato que se trataron como problemas. Los resultados -- para las muestras de granito, diabasa y tektita están resumidos en la tabla III y concuerdan con los valores establecidos dentro de 1.3 % relativo o mejor para los constituyentes mayores y 4.0 % relativo o mejor para los consti -- tuyentes menores. La alta confiabilidad lograda muestra que el método simpli -- ficado para análisis de silicatos proporciona satisfactoria exactitud. Las -- cuatro muestras analizadas fueron: Granito G-1, Diabasa W-1, Filifinita ---- P_o-300 que es una tektita que se encuentra naturalmente y Australita 191 BU 2 que es una tektita sintética preparada por Corning Glass Co.

A pesar del hecho de que no se introdujeron pasos separativos, no se obser -- varon interferencias de interelemento para cualquiera de los elementos deter -- minados. Los resultados para vanadio en las muestras de Granito y Australita están perdidos porque la matriz acuosa usada no dió suficiente sensibilidad para las determinaciones. Los resultados claramente indican que la presencia

de los principales refractarios formando constituyentes, silicio, aluminio y titanio, no tienen efectos perjudiciales sobre las determinaciones de los metales alcalinos y alcalinoterreos, ni son efectos interelemento, usualmente causados, aparentemente, por la presencia de los metales alcalinos. Además, la recuperación cuantitativa de silicio demuestra que ocurrió la operación de la prueba de fuga de la vasija de descomposición para ninguna pérdida por volatilización del silicio.

La tabla III muestra también los límites de concentración con los que cada elemento se determinó y además aquellos rangos de concentración que no tienen efecto sobre la determinación de otros elementos en la muestra.

Se ha reportado que son necesarias mayores temperaturas para descomponer algunos compuestos refractarios. La presente vasija se ha usado para la descomposición, a 170°C , de diboruro de niobio y nitruro de silicio y debería ser también aplicable a la descomposición de la mayoría de los minerales refractarios asociados con las rocas silicatadas.

Se presenta a continuación la tabla III.

TABLA III

Resultados para Muestras de Granito, Diabasa y Tektita

Elemento, %	Muestra	Granito G-1	Diabasa W-1	Australita	Filifinira
Silicio	presente ^a	33.84	24.52	35.40	33.56
	encontrado	33.6 (2) ^b	24.6 (2)	35.3 (3)	34.0 (2)
	error rel.	-0.71	+0.33	-0.30	-1.3
Hierro	presente	1.36	7.78	3.81	3.66
	encontrado	1.32 (3)	7.52 (2)	3.83 (2)	3.65 (3)
	error rel.	-3.0	-3.5	+0.52	-0.27
Aluminio	presente	7.56	7.97	6.00	7.06
	encontrado	7.67 (2)	7.84	6.08	7.08 (2)
	error rel.	+1.4	-1.6	+1.3	+0.28
Titanio	presente	0.156	0.650	0.300	0.456
	encontrado	0.15	0.62	0.31	0.45
	error rel.	-4.0	-4.8	+3.3	-1.3
Vanadio	presente	0.0021	0.024	0.0007	0.011
	encontrado		0.023	0.0004	0.0097
	error rel.		-4.3		-13.4
Calcio	presente	0.986	7.83	1.9	2.10
	encontrado	0.98 (3)	7.60	1.84	2.10
	error rel.	-0.10	-3.0	-3.2	0.0
Magnesio	presente	0.247	3.99	0.91	1.42
	encontrado	0.24	3.84 (2)	0.92	1.42
	error rel.	-2.9	-3.9	+1.1	0.0
Sodio	presente	2.45	1.54	0.786	0.987
	encontrado	2.51 (2)	1.56 (3)	0.78 (3)	1.00 (3)
	error rel.	+2.0	+1.3	-0.8	-1.4
Potasio	presente	4.55	0.531	1.56	2.0
	encontrado	4.48 (4)	0.527 (2)	1.54 (5)	2.04 (4)
	error rel.	-1.6	-0.8	-1.3	+2.0

a = Valores establecidos por el U.S. Geol. Survey

b = Los números en paréntesis indican el número de repeticiones desde porciones independientes de muestra.

(21)

EL ANALISIS DE MATERIALES SILICEOS INORGANICOS POR
ESPECTROFOTOMETRIA DE ABSORCION ATOMICA Y LA TECNI
CA DE DESCOMPOSICION CON ACIDO FLUORHIDRICO

En este método se discuten los análisis de varios materiales silíceos inorgánicos del mayor interés geológico e industrial. Contiene la parte general y los métodos para el análisis de rocas silicatadas. Los métodos propuestos están basados sobre la descomposición de una muestra simple por ácido fluorhídrico y la determinación por espectrofotometría de absorción atómica. Se describen procedimientos generales y se dan detalles para la determinación de silicio, aluminio, hierro total, magnesio, calcio, sodio, potasio, titanio y manganeso en rocas silicatadas. Se dan datos analíticos para el análisis de las rocas de referencia G-2 y W-1.

La descomposición se efectúa en una vasija de plástico adicionando a la muestra ácido fluorhídrico de 38-40 %. Después de la descomposición se adiciona una solución saturada de ácido bórico para disolver los fluoruros precipitados y se diluye la solución a un volumen conocido. Si el ácido fluorhídrico, la solución de ácido bórico y el agua se adicionan con pipeta, la solución final de la muestra no tiene que transferirse a un frasco volumétrico. Las mediciones de absorción atómica se hacen sobre la solución de muestra o sobre partes alícuotas de ella.

Interferencias. Aunque la absorción atómica tiene la ventaja de estar prácticamente libre de interferencias espectrales, algunas interferencias químicas tienen que ser consideradas en los métodos presentes. En la tabla IV se listan los elementos, las interferencias químicas y las perturbaciones encontradas, así como los pasos tomados para evitar sus efectos.

Instrumentos. Todas las mediciones se hicieron con un espectrofotómetro de absorción atómica Perkin-Elmer modelo 303. Dos tipos de quemadores se emplearon: un Boling de abertura 3 para la flama de aire-acetileno y uno de óxido nitroso para la flama de óxido nitroso-acetileno.

Se usaron diferentes tipos de lámparas: Para el silicio, una de alta brillantez con una potencia de suministro especial; para los álcalis, lámparas con arco de descarga separado. Todos los otros elementos se determinaron con lámparas ordinarias de cátodo hueco mono- o multi-elemento. El instrumento se usó sin un registrador digital.

Se hace notar que el uso de otros instrumentos, lámparas o quemadores puede necesitar cambios en los presentes métodos en cuanto a la preparación de las óptimas soluciones de muestra y estándar.

TABLA IV

CONSTITUYENTES DETERMINADOS, INTERFERENCIAS Y OTROS EFECTOS, Y PRECAUCIONES REQUERIDAS.

Constituyente determinado	Gas oxidante ^a	Interferencias etc.	Precauciones necesarias
Silicio	N ₂ O	Ninguna	
Aluminio	N ₂ O	HF ₄ (H ₃ BO ₃ + HF)	H ₃ BO ₃ y HF adicionados ^b
Hierro	Aire	Ninguna	
Magnesio	Aire N ₂ O	Si, Al, P Ninguna	Lantano adicionado ^c
Calcio	Aire N ₂ O	Si, Al, P Ionización	Lantano adicionado ^c Potasio adicionado ^c
Sodio	Aire	Otros álcalis	Cesio adicionado ^c
Potasio	Aire	Otros álcalis	Cesio adicionado ^c
Titanio	N ₂ O	Al, HF ₄ (H ₃ BO ₃ +HF)	Al, H ₃ BO ₃ y HF adicionados ^b
Manganeso	Aire	Ninguna	
Cromo	Aire N ₂ O	Fe Ninguna	Hierro adicionado ^b

a = Acetileno se usó totalmente como gas combustible

b = A soluciones estándar únicamente

c = A ambas soluciones, de muestra y de estándar

Aparatos para Descomposición.

Es conveniente distinguir entre el equipo para descomposición abajo y arriba del punto de ebullición (112.0°) de la mezcla azeotrópica del fluoruro de hidrógeno y agua (HF 38.26 %).

Para descomposiciones abajo del punto de ebullición, son aprovechables va-

botellas baratas de plástico (botellas o frascos Erlenmeyer con capacidad de 100-200 ml) equipados con cierres de tornillo o tapones. Es recomendable usar materiales de plástico capaces de resistir temperaturas hacia los 130°. Los tipos ordinarios, tales como polietileno convencional, poliestireno de uso general, estirenoacrilonitrilo y cloruro de polivinilo tienen límites de temperatura abajo de 100°; por lo tanto el equipo necesario debe ser hecho de polietileno, polialómero, polipropileno o policarbonato lineal. Este último tiene la ventaja de ser claro.

Quando no se va a determinar silicio, las descomposiciones se pueden hacer en los anteriores vasos de plástico de alta resistencia, cubiertos laxamente con tapas de plástico, con capacidad de 100-200 ml.

En algunos casos es deseable separar silicio y fluoruro por volatilización en la presencia de ácido perclórico. El ácido sulfúrico no se usa a causa del efecto de interferencia del sulfato sobre muchas mediciones de absorción atómica. Las evaporaciones se deben hacer a temperaturas en el rango de 150-250°, es decir, arriba de los límites de temperatura para materiales plásticos ordinarios. El politetrafluoroetileno (PTFE) es el único material plástico que se puede usar a estas temperaturas.

Para la descomposición arriba del punto de ebullición del ácido fluorhídrico (38.26 %), y si el silicio se va a determinar, es necesario recurrir a la técnica de bomba. Hay varios tipos de bombas revestidas de PTFE o de platino, la temperatura de ataque varía de 150° a 425°.

En el presente método se usó una bomba del tipo descrito en (35), sin embargo, el interior de la vasija de PTFE se amplió a un volumen de 120 ml; esto permitió dilución a 100 ml sin la transferencia de la solución a objetos de vidrio volumétricos. La bomba podría ser calentada a una temperatura máxima de $250^{\circ} \pm 10^{\circ}$; durante el calentamiento los contenidos se agitaron con un agitador magnético, eléctricamente calentado. La temperatura se midió con un termómetro de contacto. Las botellas, frascos o vasos de plástico se calentaron sobre o en un baño de agua ordinario.

Las soluciones estándar deben prepararse desde reactivos altamente purificados. Se preparan soluciones estándar primarias y secundarias, cada una de éstas está destinada a corresponder a una determinada dilución de la solución de la muestra.

MÉTODOS DE DESCOMPOSICIÓN.-

Hay cuatro métodos que se utilizan de acuerdo a la resistencia que presentan los materiales a descomponer, a si se va o no a determinar silicio o a si alguno de ellos falla.

Método de descomposición 1. Muchos de los materiales natural e industrialmente importantes se descomponen fácilmente en ácido fluorhídrico frío, diluido o concentrado. Para aumentar la velocidad de ataque se calienta la mezcla de reacción, sobre o en el baño de agua hirviendo o en un baño mantenido a $110 \pm 2^{\circ}\text{C}$; es también ventajoso agitar la mezcla de reacción. Muchos materiales sucumben a 15-30 minutos sobre el baño de agua hirviendo. Se usan botellas de plástico con cierres de tornillo o frascos de plástico Erlenmeyer con tapones.

Si se obtiene una solución clara, la solución de ácido bórico saturada y el agua se pipetea en la vasija de descomposición (el ácido fluorhídrico también puede adicionarse con pipeta) y se mezclan.

Si se forma un precipitado, se adiciona la solución de ácido bórico con pipeta y la vasija cerrada se vuelve a calentar sobre el baño de agua hasta que se obtenga una solución clara (15 a 30 minutos es suficiente). Se enfría un poco la solución, se adiciona el agua con pipeta y se mezcla.

Si la descomposición es infructuosa, como se manifiesta por un residuo después del tratamiento con ácido bórico, quedan dos opciones: repetir el ataque con el material sedimentado a un estado más fino de subdivisión y un tiempo prolongado de descomposición; o recurrir a la bomba o la técnica de la bomba descrita más adelante. Se recomienda la primera opción cuando son pequeñas las cantidades del material y la segunda, cuando son grandes.

Método de descomposición 2. La técnica de la bomba se usa para hacer accesible

bles muestras resistentes al ataque anterior. Las muestras deben ser siempre finamente molidas.

Si se va a determinar silicio, se ataca la muestra por 30-60 minutos en una bomba revestida de PTFE a una temperatura en el rango de 150-250°C; durante el ataque agitar magnéticamente. Se enfría la bomba a temperatura ambiente bajo chorros de agua y se cierra. El procedimiento siguiente es el mismo que en el método 1. Después de ser diluida y mezclada, la muestra se transfiere a una botella de plástico. Si hay un residuo no descompuesto, la operación se debe repetir con una muestra molida a un polvo impalpable y un prolongado tiempo de calentamiento a la temperatura máxima de ataque.

Método de descomposición 3. Si el silicio no se va a determinar, se usan vasos de plástico equipados con tapas de plástico. El vaso tapado se calienta por 30 minutos aproximadamente sobre el baño de agua hirviendo. Si se obtiene una solución clara, se adiciona solución saturada de ácido bórico con pipeta y se diluye con agua. Se transfiere a una botella de plástico.

Si se observa un precipitado, se adiciona el ácido bórico y el vaso tapado se calienta hasta que se obtiene la solución clara que se enfría a temperatura ambiente, se transfiere a un frasco volumétrico y se diluye con agua. Se transfiere directamente a una botella de plástico.

Método de descomposición 4. Cuando falla el método 2, las muestras son primeramente molidas a un polvo lo más finamente posible y el ataque se efectúa en vasijas de evaporación abiertas, de PTFE o de platino con una mezcla de ácidos fluorhídrico y perclórico. La mezcla de reacción se calienta a sequedad sobre una parrilla caliente (con cápsula de PTFE la temperatura no debe exceder de 280°C). La evaporación se repite con una nueva porción de ácidos fluorhídrico y perclórico. El residuo desde el que el silicio y el fluor han sido ahora separados cualitativamente, es enfriado y humedecido con ácido clorhídrico, se adiciona agua y las sales son producidas en la solución por calentamiento. La solución clara se enfría a temperatura ambiente, se transfiere a frasco volumétrico y se diluye con agua.

EL ANALISIS DE ROCAS SILICATADAS

Los métodos descritos anteriormente son propuestos para el análisis de todo tipo de rocas silicatadas descomponibles por ácido fluorhídrico y conteniendo como componentes esenciales los 14 constituyentes normalmente esperados. En ciertas rocas algunos componentes pueden estar presentes en concentraciones fuera del rango cubierto por las soluciones estándar; en estos casos se tomarán diferentes porciones de alícuota de la solución principal para vencer la dificultad.

Los métodos presentados se usaron en el análisis de muestras de referencia G-2 (un granito) y W-1 (una diabasa) del U.S. Geological Survey. Se hicieron 5 determinaciones para cada una y se obtuvo el promedio que se comparó con los valores publicados tomados de F. J. FLANAGAN, *Geochim. Cosmochim. Acta*, 31 (1967) para el granito, y los valores preferidos tomados de M. FLEISCHER, *Geochim. Cosmochim. Acta*, 29 (1965) para la diabasa.

Los resultados obtenidos fueron menores de 1 % de desviación relativa para los elementos mayores en las dos muestras de referencia.

En cuanto a los elementos menores, los resultados más altos de desviación relativa correspondieron al sodio con 4.5 % en el granito y con 2.0 % para el hierro en la diabasa.

(30)

METODO GENERAL PARA ANALISIS DE MATERIALES SILICEOS
POR ESPECTROFOTOMETRIA DE ABSORCION ATOMICA Y SU A-
PLICACION A MACRO Y MICRO MUESTRAS

El método se usa para la disolución y determinación de los constituyentes ma-
yores y menores en un amplio rango de composiciones de materiales silíceos.
Se usa una vasija de disolución a presión para el rápido y completo ataque á
cido. Se adiciona ácido bórico después de la disolución para complejar el ex-
ceso de ácido fluorhídrico y disolver los fluoruros precipitados. Un segundo
paso de calentamiento es efectuado para mejorar la eficiencia del proceso.

Tanto el método macro como el micro tienen un alto grado de exactitud y se
aplican a un amplio rango de materiales silicatados. El método micro demos-
tró suficiencia y satisfacción para muestras tan pequeñas como 10 mg.

La mayoría de los materiales silíceos disuelven en mezclas que contienen -
ácido fluorhídrico. La temperatura y el procedimiento experimental son impor-
tantes y los métodos se pueden clasificar de acuerdo a la temperatura neces-
ria para completar la disolución. Varios tipos de cementos disuelven fácil-
mente en ácidos fluorhídrico y clorhídrico a temperatura ambiente.(36). O---
tros tipos de cementos, sílice industrial, arena, vidrios y escoria requie-
ren de una mayor temperatura pero aún en la región de los 100°C. Tales muez-
tras se disuelven en sólo ácido fluorhídrico en botellas de polipropileno en
un baño de agua. Cuando llega a ser necesaria una mezcla de ácidos fluorhí-
drico y clorhídrico, las botellas deberán encerrarse en una vasija bajo pre-
sión. Sin embargo, para muchos materiales es necesario un ataque más fuerte
y las mezclas ácidas a temperaturas mayores requieren el uso de vasijas a --
presión de los tipos descritos por Bernas (20), Parr Instrument Co. (37), --
Langmyhr y Paus (21) y otros. En este tipo de vasijas hay frecuentemente al-
guna precipitación de lantano y otros fluoruros aún después de la adición de
ácido bórico, y cuando esta precipitación toma lugar, los elementos que se -
van a determinar son precipitados en cierta magnitud, llevando así a bajos -

resultados.

Interferencias. Teóricamente se podrían preparar soluciones estándar con similares composiciones de las muestras, pero esto no es siempre practicable, particularmente cuando se tiene que analizar una muestra de composición desconocida. El uso de cloruro de lantano se debe evitar en análisis de alta -- precisión porque aún si los fluoruros no son a sí mismos parcialmente coprecipitados con el de lantano, se encontró en este método que su efecto liberador es, de hecho, sólo raramente más que alrededor 95 % eficiente. La mayoría de las interferencias interelemento son eliminadas en la presencia del ácido fluorobórico así formado cuando se usa una flama de óxido nitroso-acetileno. Ni agentes liberadores como lantano ni detallado ajuste de estándares a las composiciones de muestra, son por lo tanto, necesarios.

DESARROLLO DE UN METODO GENERAL

Los montajes del instrumental detallado dependen del equipo en uso, y valores típicos se dan en la tabla V como una guía. La sensibilidad puede ser reducida por rotación del quemador.

TABLA V.- Montaje típico del Instrumento

Elemento	Long. de onda, mμ	Flama de Oxido de Nitrógeno
Aluminio	309.3	Abundante combustible
Calcio	422.7	Estequiométrica
Hierro	248.3	Estequiométrica
Magnesio	285.2	Estequiométrica
Manganeso	279.5	Estequiométrica
Sodio	589.0	Deficiente
Silicio	251.6	Abundante combustible
Titanio	365.4	Abundante combustible

En el desarrollo de un método satisfactorio para materiales silíceos con un amplio rango de composiciones, el problema de la precipitación del fluoruro y sus efectos sobre los resultados finales, se ha superado satisfactoriamente por medio de un segundo paso de calentamiento después de la adición --

de ácido bórico. Durante este paso y en la ausencia de lantano, los fluoruros insolubles son convertidos completamente en fluoroboratos solubles. Para demostrar la importancia de este procedimiento se efectuaron experimentos -- con y sin el segundo paso de calentamiento sobre mezclas sintéticas de alúmina y sílice.

La figura 6 muestra la recuperación de alúmina como una función del tiempo del segundo paso de calentamiento para mezclas que contienen 30, 40 y 50 % - de alúmina . Debe señalarse que el aluminio se encontraba en la forma de alúmina encendida, lo que es obviamente más difícil de atacar que los aluminatos, y se pudieron disolver completamente muestras que contenían aún más de 60 % de alúmina como aluminato usando este procedimiento. La disolución fué más fácil particularmente para maco muestras en la presencia de agua regia. Se observó que después de la correcta cantidad adicionada de ácido bórico y con el uso de la flama de óxido nitroso-acetileno para todos los elementos a determinar, se obtuvieron resultados correctos en la ausencia de lantano aún cuando los estándares no fueron comparables en composición con las muestras respecto al total de los elementos presentes. A causa de la alta temperatura de la flama, es necesario usar un estabilizador de ionización para la mayoría de los elementos. Si el potasio se va a determinar, el cesio se usa en su lugar para este propósito.

Los efectos de la sílice sobre la absorbancia del magnesio y del aluminio se ilustran en las figuras 7 y 8, respectivamente, las cuales representan -- las absorbancias a diferentes concentraciones de silicio con y sin ácido --- fluorobórico. A niveles normales de estos elementos en las soluciones de --- muestras, las interferencias pueden obviamente ser ignoradas. Parece, por lo tanto, que la especie iónica fluoroborato actúa como un agente liberador en lugar del lantano. La explicación más probable es que las especies M-B-F son más fácilmente rotas a las temperaturas de flama que las especies M-O que se formarían preferentemente en la presencia de oxiácidos.

Se presentan a continuación las figuras 6, 7 y 8.

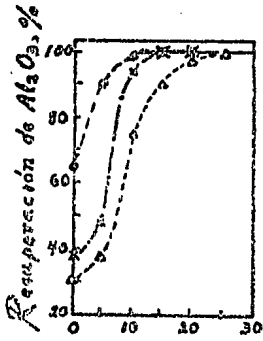
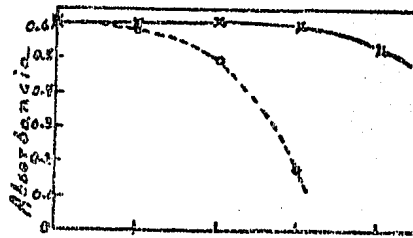


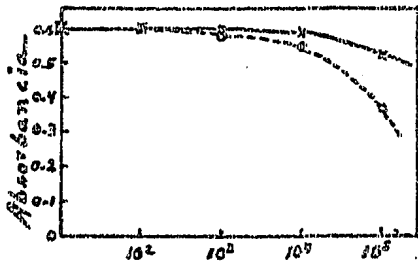
Fig. 6. - ○, 30% de Al_2O_3 , 70% de SiO_2
 ×, 40% de Al_2O_3 , 60% de SiO_2
 △, 50% de Al_2O_3 , 50% de SiO_2

Tiempo del segundo
 paso de calentamiento/min

Fig. 7. - Efecto del silicio
 adicionado sobre
 la absorbancia
 del magnesio:
 ×, + HBF_4
 ○, + HF



Silicio adicionado, p.p.m.



Silicio adicionado, p.p.m.

Fig. 8. - Efecto del silicio
 adicionado sobre
 la absorbancia
 del aluminio:
 ×, + HBF_4
 ○, + HF

En las tablas VI y VII se dan las composiciones de las soluciones patrón y las diluciones de muestra.

TABLA VI.- PREPARACION DE LAS SOLUCIONES PATRON DE LOS ELEMENTOS

Disolver los materiales como se indica. Si es necesario, se calientan las soluciones pero no fuertemente. Sólo artículos de plástico se usan para las diluciones con HF. Cuando la disolución es completa, las soluciones deben diluirse a 1000 ml y almacenarse en recipientes de plástico.

Elemento	Reactivo	Cantidad/g	Disolución	= 1000 de
Aluminio	Laminilla de metal	1.0000	25 ml de HCl conc. + unas gotas de HNO ₃ conc.	Al
Calcio	CaCO ₃	2.4970	25 ml de HCl 1M	Ca
Cromo	Varilla de metal	1.0000	50 ml de HCl conc.	Cr
Hierro	Polvo metálico	1.0000	20 ml de HCl 5M + 5 ml de HNO ₃ conc.	Fe
Magnesio	Tira metálica	1.0000	50 ml de HCl 5M	Mg
Manganeso	Varilla de metal	1.0000	50 ml de HCl conc.	Mn
Potasio	KCl (seco)	1.9050	Agua	K
Silicio	Na ₂ SiO ₃ ·5H ₂ O	7.6	Agua	Si
Sodio	NaCl (seco)	2.5420	Agua	Na
Titanio	K ₂ TiO(C ₂ O ₄) ₂ ·2H ₂ O	7.3939	Agua	Ti

* Esta solución debe ser estandarizada gravimétricamente.

TABLA VII.- ESTANDAR SUGERIDO Y DILUCIONES DE LA MUESTRA

Elemento	Rango de la conc. en sólido, %	Soluciones estándar, ppm	Dilución de la solución de muestra, %
Silicio	0-50	0, 25, 50	0.01
	0-5	0, 25, 50	0.10
Calcio	0-50	0, 25, 50	0.01
	0-5	0, 25, 50	0.10
Magnesio	0-5	0, 2.5, 5.0	0.01
Aluminio	0-50	0, 25, 50	0.01
	0-5	0, 25, 50	0.10
Hierro	0-50	0, 25, 50	0.01
	0-5	0, 25, 50	0.10
Manganeso	0-5	0, 2.5, 5.0	0.01
Titanio	0-5	0, 25, 50	0.10
Sodio	0-5	0, 2.5, 5.0	0.01
Potasio	0-5	0, 2.5, 5.0	0.01

ADAPTACION DEL METODO PARA USAR CON MICRO-MUESTRAS

Los análisis de muestras muy pequeñas de materiales silíceos ha sido siempre difícil. Se han efectuado procedimientos a escala-micro sobre métodos húmedos clásicos, pero fueron laboriosos comparados con el presente método. Métodos espectrofotométricos y de emisión espectrográfica no permiten la mejor precisión para ser obtenidos, mientras que la fluorescencia de rayos-X no es practicable con muestras pequeñas.

Como un experimento preliminar de este método, se tomaron muestras de aproximadamente 10 mg (pesados sobre una micro-balanza) de los mismos estándares de referencia y luego se aplicó una versión miniaturizada del método anterior.

RESULTADOS

En las tablas IV a VII de la referencia original se presentan los resultados de 8 diferentes muestras, 3 para el método macro y 5 para el micro. En el macro se hicieron 4 determinaciones para cada elemento y en el micro sólo 3; en éste, se analizaron únicamente 5 elementos de interés. Se obtuvo el promedio de las determinaciones y se comparó con el valor certificado de los elementos dando los resultados que se presentan a continuación en la tabla VIII. En el método macro se utilizó ácido fluorhídrico-agua regia-ácido bórico para la disolución.

TABLA VIII.- COMPENDIO DE LAS TABLAS IV-VII DE LA REFERENCIA ORIGINAL

Muestra	Error relativo, %		Modelo de espectrofotómetro de absorción atómica Pye Unicam.
	Mayores	Menores	
<u>Método Macro</u>			
Cemento Portland BCS 372	<1.0	hasta 8.0	SP1900
Escoria de Alto Horno	<1.0	<2.0	SP1900
Ladrillo recocido BCS 269	<1.0	<1.0	SP1900
<u>Método Micro</u>			
Ladrillo recocido BCS 269	<1.5	<2.0	SP192
Feldespato potásico BCS 376	<1.0	<5.0	SP192
Ladrillo de sílice BCS 267	<2.0	<3.0	SP2900
Mineral de hierro BCS 303	<1.0	<6.0	SP2900
Escoria básica BCS 382	<1.5	<1.0	SP2900

SEPARACION POR INTERCAMBIO IONICO Y DETERMINACION POR ABSORCION ATOMICA DE QUINCE MAYORES, MENORES Y HUELLAS DE ELEMENTOS EN SILICATOS

Este método incluye 8 elementos mayores y menores que son los de interés, sin embargo, se hará referencia a los otros 7 (huellas) necesariamente en la separación, pero no en las determinaciones.

En análisis geoquímico, es a menudo necesario separar elementos simples -- (especialmente elementos menores y huellas) para evitar interferencias de matriz en las subsecuentes determinaciones cuantitativas. Por otra parte, el desarrollo de esquemas analíticos para incluir tantos elementos mayores, menores y huellas como sea posible es importante si se desea usar únicamente una o dos porciones de muestra.

Es muy importante especialmente en geoquímica, desarrollar métodos analíticos estandarizados que den separaciones selectivas y luego determinación cuantitativa de los elementos en soluciones puras individuales.

Esquemas de separación han sido extensamente investigados por Strelow y co laboradores (38), (39), (40). En este último, presentaron una determinación exacta de Al, Fe(III), Ti, Ca, Mg, Mn(II), Na, K (que son los elementos mayores y menores del presente método), V(V) y Zr en rocas silicatadas, basado en la separación sobre una resina de cambio catiónico simple, empleando diferentes mezclas de ácido. En (41) se presentó un método para la separación de 18 cationes en donde los elementos una vez eluidos fueron determinados por titulación complejométrica (Mg, Sr, Ba), fotometría de flama (Li, Na, K) y por colorimetría el resto. En el presente método se examinó la posibilidad de aplicar un esquema a silicatos que fuera simple y para un gran número de iones separados y por lo tanto se usó la espectrofotometría de absorción atómica para 14 de los 15 elementos. El titanio se determinó por colorimetría.

Se prepara la solución de acuerdo al procedimiento de la referencia original y se trata conforme a la figura 9. Las curvas de calibración se obtienen por uso directo de soluciones estándar de los elementos interesados.

MUESTRA: 100 mg, tratada con HF-HClO₄ y evaporada a sequedad, 2 veces, y tratada y evaporada a sequedad 1 vez con HClO₄; recogida en HCl 7M en CH₃OH

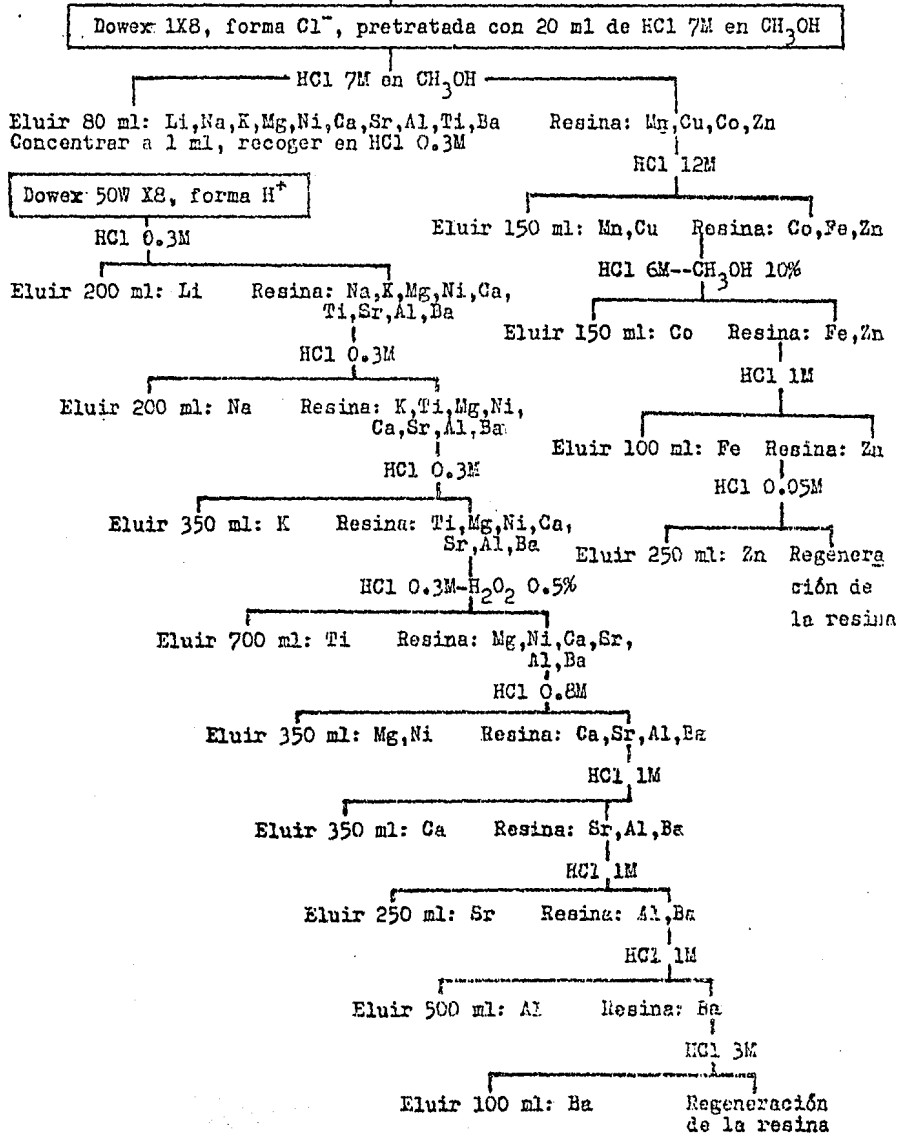


Fig. 9

RESULTADOS Y CONCLUSION

Para evaluar la eficacia del esquema en análisis de silicatos, se preparó una muestra sintética conteniendo estos iones en las proporciones encontradas en las muestras geológicas comunes como se muestra en la tabla 1 de la referencia original, en donde se dá además el método analítico, longitud de onda y el tipo de flama que se utilizó en la determinación de cada especie.

Alícuotas de la solución, conteniendo los quince elementos en las cantidades correspondientes a 100 mg de la muestra común silicato, se trataron conforme a la figura 9 y los elementos se recogieron en fracciones de 10 ml para determinar las curvas de elución. Se hicieron los análisis a fin de comprobar la reproducibilidad del método.

La tabla IX muestra que el esquema de separación proporciona resultados cuantitativos. El % de error relativo vá desde 0 hasta 12.5 . .

TABLA IX.- Datos analíticos de la solución sintética

Especie	Tomado mg	Encontrado mg	Vol. final después de la separación ml	Relación de la dilución	Conc. relativa ppm
Al ₂ O ₃	20.0	20.5	500	---	40
Fe ₂ O ₃	13.0	12.8	100	2	65
CaO	27.0	27.1	350	10	7.7
MgO	26.0	26.0	350	10	7.4
Na ₂ O	6.0	5.8	200	10	3
K ₂ O	3.0	3.0	350	---	8.5
TiO ₂	5.6	5.7	700	10	0.8
MnO	0.40	0.35	150	---	2.6

Nota. Antes de AAS la solución es diluida por los factores que se indican en la columna de relación de la dilución.

También se analizaron las siguientes rocas internacionales, estándares minerales y cerámicos: W-1, G-2, BCR-1, UB-N, BR-N, VS-N, GA, GOG-1, G y K. Los resultados se muestran en la tabla 3 de la referencia original y de allí se obtiene el error relativo que es elevado pues en el Ti y Mn vá de 17 a 25 %. La muestra G presenta errores de más de 100 %, probablemente debidos al orden de renglones y columnas de la tabla en la referencia original.

VII.- OTROS METODOS ANALITICOS

Esta clasificación se hizo por separado porque no son de uso común. Ellos se basan en el Plasma y la Microsonda Electrónica de los que se hace una breve exposición antes de la presentación del método respectivo.

P L A S M A

ICP-ES (Inductively Coupled Plasma - Emission Spectroscopy) es el plasma inductivamente acoplado comprendido en la espectroscopía de emisión óptica.

Un plasma es un gas en el que una fracción significativa de los átomos o moléculas es ionizada y de este modo es capaz de obrar recíprocamente, o acoplado, con un campo magnético que está oscilando a alrededor de 27 MHz. Para formar y mantener un plasma estable abierto al final de una unidad de tubos de cuarzo, se requiere un diseño de dos o tres flujos de argón. La lámpara consiste usualmente de tres tubos concéntricos (de vidrio cuarzo, aunque el tubo interior puede ser de vidrio borosilicatado) circundados por una bobina de inducción de Cu conectada a un generador de corriente de alta frecuencia.

La muestra, más comúnmente como un aerosol generado desde una solución de ella, ya sea por una técnica neumática o de nebulización ultrasónica, es inyectada en el plasma por un flujo de gas Ar. La temperatura obtenida por el plasma es muy alta, alrededor de $10,000^{\circ}\text{K}$, en la región de máximo torbellino del flujo de corriente, y las partículas de la muestra son calentadas a $7000-8000^{\circ}\text{K}$. El uso de un ICP de Ar- N_2 ha sido investigado a fin de reducir el consumo del costoso Ar, pero se encontró que el ICP de Ar produjo significativamente mejores límites de detección para los elementos estudiados (42).

Muestras sólidas, en forma finamente pulverizada, pueden ser excitadas por ICP-ES, pero en su estado presente de desarrollo, el ICP debe ser visto primariamente como una fuente de excitación para muestras líquidas (y para muestras gaseosas, por supuesto, tales como hidruros) y la literatura actual sostiene este punto de vista.

(50)

DETERMINACION DE ELEMENTOS MAYORES Y MENORES EN SILICATOS POR
EL PLASMA INDUCTIVAMENTE ACOPLADO EN ESPECTROMETRIA DE EMISION

Se describe un método rápido simple. La muestra pulverizada (50 mg) es tratada con ácidos clorhídrico y fluorhídrico en una pequeña cápsula de teflón, sellada. Después de adicionar ácido bórico, se determinan silicio, aluminio, hierro, titanio, manganeso, calcio, magnesio, sodio y potasio. El método satisface una variedad de materiales silicatados estándar.

El ICP es la mejor fuente de excitación en análisis espectroquímicos de emisión para mayores, menores y huellas de elementos en varios materiales a causa de la alta sensibilidad, amplio rango dinámico y comparativamente pocas interferencias obtenidas, con respecto a su uso en el análisis de materiales geológicos. Para la descomposición de la muestra, puede también aplicarse el método de fusión con metaborato (46) que hace la preparación idéntica a la de (16), (17).

Las interferencias químicas y de ionización se han observado raramente, pero la viscosidad de la solución afecta la velocidad de introducción de la muestra al plasma. Por lo tanto, se prefirió una concentración baja de sales total para la reproducible nebulización.

Un método similar al de descomposición de silicatos con una mezcla de ácido fluorhídrico y agua regia en una cápsula de teflón sellada para determinación por AAS (20), es demandado en ICP y la concentración de sal total obtenida debe ser menor que con las fusiones de álcali y metaborato.

INSTRUMENTACION Y PARAMETROS DE OPERACION

La instrumentación espectrométrica y los parámetros para la medición sucesiva de elementos individuales se resumen en la tabla 1 de la referencia original. Las longitudes de onda a las que las emisiones fueron medidas están en la tabla X. Aunque estas condiciones no son óptimas para algunos elementos, se conservaron constantes durante todo este trabajo, para establecer si el método podía usarse para análisis multielemento simultáneo con el policrom

mador usado. La velocidad de captura de la solución de muestra y la velocidad de introducción al plasma fueron 1.4 y 0.11 ml/min, respectivamente.

TABLA X.- Líneas analíticas usadas

Especie	Long. de onda (nm)	Especie	Long. de onda (nm)	Especie	Long. de onda (nm)
Si(I)	288.1	Al(I)	396.1	Ti(II)	334.9
Fe(II)	259.9	Mg(II)	279.5	Ca(II)	393.4
Mn(II)	257.6	K(I)	766.5	Na(I)	588.9

REACTIVOS Y SOLUCIONES ESTANDAR.

Las soluciones patrón estándar de sílice (10 mg de SiO_2/g) se prepararon - disolviendo polvo de cuarzo en ácido fluorhídrico. El contenido de sílice se determinó gravimétricamente desde la pérdida por ignición de una porción del polvo de cuarzo sobre tratamiento con una mezcla de ácidos fluorhídrico y -- sulfúrico. Las soluciones patrón estándar de metal (2mg/g) se prepararon por disolución como sigue: titanio metálico en ácido fluorhídrico; aluminio metálico y óxidos de hierro, manganeso y magnesio y carbonato de calcio en ácido clorhídrico; los cloruros de sodio y potasio en agua.

Las soluciones estándar de trabajo para construir las curvas de calibra--- ción de cada elemento, se prepararon simplemente por dilución adecuada, se--- guida por mezclado apropiado de las soluciones patrón anteriores. Las conceq--- traciones de cada solución de trabajo se muestran en la tabla 3 de la refe--- rencia original.

Todos los procedimientos de dilución se efectuaron gravimétricamente. Los ácidos clorhídrico y nítrico fueron de grado super-especial, el ácido bórico fué Merck G.R. y el ácido fluorhídrico fué grado reactivo.

PROCEDIMIENTO DE DISOLUCION

En una cápsula de teflón (47) se posaron 50 mg de muestra pulverizada y se adicionaron 1 ml de ácido clorhídrico y 0.5 ml de ácido fluorhídrico. Dea--- pués de sellar la cápsula y dejar reposar por más de 4 horas a temperatura -

ambiente, se transfirieron los contenidos a una botella de polipropileno con 6 ml de solución de ácido bórico 4 % (P/V). La solución fué finalmente diluida con agua a 100 g y pesada.

RESULTADOS Y DISCUSION

Los silicatos pulverizados fueron completamente disueltos con pequeños volúmenes de ácidos clorhídrico, nítrico y fluorhídrico en la cápsula de teflón a temperatura ambiente. Que esta mezcla de ácidos no causó interferencias, fué confirmado en experimentos preliminares con solución de muestra sintética. La tabla XI muestra el efecto de la composición ácida sobre los resultados analíticos obtenidos para basalto (JB-1). Se vé que hay poca diferencia en los resultados para la mayoría de los componentes, independientemente de la composición ácida. Se prefirió el uso de los ácidos clorhídrico y fluorhídrico, para mantener el procedimiento simple.

En un trabajo previo de absorción atómica, se descompusieron 50 mg de silicato con 3 ml de ácido fluorhídrico; después de la disolución, se adicionaron 2.8 g de ácido bórico para enmascarar el fluoruro. En el presente procedimiento, 0.5 ml de ácido fluorhídrico fueron suficientes para la disolución de la misma cantidad de muestra, y la cantidad de ácido bórico se redujo a 0.24 g. Consecuentemente, la concentración total de sal fué bastante más reducida para las mediciones en ICP. Como el fluoruro fué enmascarado, el silicio puede medirse sin dificultad aún con una cámara de nebulización de vidrio y una lámpara de tubo de cuarzo.

El efecto del tiempo sobre la disolución de la muestra con 1 ml de ácido clorhídrico y 0.5 ml de ácido fluorhídrico se muestra en la figura 10. El aluminio y el potasio fueron colados rápidamente, pero el titanio y el manganeso inicialmente fueron tardados para disolver. Después de 4 horas todos los elementos fueron disueltos completamente. Para análisis de rutina, se recomienda un tiempo de disolución de 16 horas, es decir, toda la noche, por conveniencia y seguridad.

Se presentan a continuación las tablas XI y XII y la figura 10.

TABLA XI.- Efecto de la composición ácida sobre los resultados analíticos -- para basalto JB-1^a

Componente	Valor certificado (%)	Valores encontrados (%)					
		HNO ₃ (ml)	1.00	0.75	0.50	0.25	0.00
		HCl(ml)	0.00	0.25	0.50	0.75	1.00
SiO ₂	52.09	51.9	52.7	53.2	52.6	53.0	
Al ₂ O ₃	14.53	14.6	14.9	14.4	14.8	14.8	
Fe ₂ O ₃	9.04	8.53	8.69	8.96	8.87	8.96	
TiO ₂	1.34	1.23	1.28	1.30	1.31	1.37	
MnO	0.16	0.18	0.17	0.16	0.16	0.16	
CaO	9.21	9.13	9.11	9.18	9.19	9.13	
MgO	7.70	7.48	7.58	7.72	7.66	7.67	
Na ₂ O	2.79	2.64	2.71	2.81	2.73	2.68	
K ₂ O ^b	1.42	1.3	1.6	1.6	1.3	1.4	

a = 50 mg de muestra, 0.5 ml de HF, tiempo de descomposición 16 horas. b=las precisiones fueron limitadas por el uso de un fotomultiplicador HTV en lugar de un R 955.

TABLA XII.- Exactitud y precisión en el análisis de basalto JB-1

Componente	Valor certificado, %	Valor encontrado, %	Recuperación, %	R.s.d. ^a , %
SiO ₂	52.09	52.3	100.4	0.88
Al ₂ O ₃	14.53	14.8	101.9	0.67
Fe ₂ O ₃	9.04	8.91	98.6	0.97
TiO ₂	1.34	1.32	98.5	1.10
MnO	0.16	0.16	100.0	1.4
CaO	9.21	9.20	99.9	0.85
MgO	7.70	7.80	101.3	0.93
Na ₂ O	2.79	2.76	98.9	1.90
K ₂ O	1.42	1.40	98.6	1.85

a = Para 6 análisis

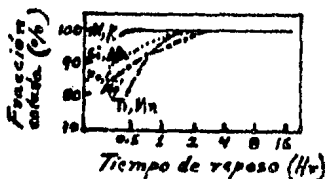


Fig. 10.- Efecto del tiempo sobre la disolución de la muestra con 1 ml de HCl y 0.5 ml de HF

————— Al, K
 Si, Na
 - · - · - Fe, Ca, Mg
 - - - - - Ti, Mn

La tabla XII muestra la exactitud y reproducibilidad de 6 análisis de basalto estándar, JB-1. La exactitud de cada elemento fué menor o igual a 2% relativo, y las desviaciones estándar relativas fueron también menores o iguales a 2 % relativo, incluyendo aquellas para sodio y potasio. La baja sensibilidad para sodio y potasio se origina desde sus bajos potenciales de ionización; la temperatura del plasma es demasiado alta para determinar metales alcali sensibilizadamente basados sobre emisiones atómicas. Ninguna interferencia de ionización se observó aún en la determinación de calcio. En la tabla 6 de la referencia original se dan resultados para las siguientes muestras estándar silicatadas: granodiorita JG-1, andesita AGV-1, gabbro MRG-1, Feldespato R 701 y vidrio ópalo NBS No. 91. Los análisis se hicieron por duplicado y los resultados, excepto para la granodiorita, coinciden bien con los valores certificados. Excepto para SiO_2 y MnO , en la granodiorita, los demás elementos presentan un error relativo que vá de más de 2 hasta 10 %. En la gabbro sólo hay un resultado alto que es de 4.2 % y corresponde al Al_2O_3 . Las gráficas de calibración obtenidas fueron lineales a concentraciones altas, de manera que la extrapolación de líneas de calibración es justificada, juzgando desde los resultados para hierro y titanio en la muestra gabbro MRG-1.

CONCLUSION.

El método propuesto no es únicamente simple sino también bien apropiado para la aplicación de la espectrometría de emisión en ICP para la determinación de elementos mayores y menores en silicatos. Una vez disuelta la muestra y las soluciones estándar simplemente mezcladas son preparadas en la misma solución matriz, la velocidad de introducción al plasma es constante para todas las soluciones. Además, la preparación gravimétrica de tales soluciones es más simple y más rápida que un procedimiento volumétrico. El método propuesto puede aplicarse a silicatos de varias composiciones, y al simultáneo análisis multielemento libre de interferencias.

MICROSONDA ELECTRONICA

Este análisis resulta de la combinación de la fluorescencia de rayos-X con la técnica de la óptica de electrón. El nombre se deriva de la característica esencial por medio de la cual un fino haz de rayos del electrón, dirigido al punto que es analizado, genera rayos-X característicos de los elementos en la muestra. La energía (o longitud de onda) de las líneas en el espectro, identifica los elementos presentes y proporciona un análisis cuantitativo -- que puede ser obtenido por comparación de las intensidades de las líneas de rayos-X de la muestra con aquellas de estándares de composición conocida y aplicando correcciones instrumentales y de matriz. Los principios de análisis de microsonda electrónica, incluyendo óptica de electrón, generación de rayos-X, fluorescencia de rayos-X, han sido descritos en varios libros de texto y documentos revisados, entre los que se encuentran (43) y (44).

Antes del advenimiento de la microsonda, los datos químicos podían ser obtenidos únicamente para minerales que podían ser separados como concentrados adecuados para análisis químicos. De hecho, ésto limitó el conocimiento a minerales que se hallaban en cantidades para separación y concentración. Aparte del tiempo empleado en su preparación, la separación presenta dos serias desventajas: el análisis químico de un mineral separado representa la composición promedio de un gran número de granos minerales y suprime completamente la variación del grano inter e intra; además un bulto mineral separará invariablemente con contaminantes, ya sea como inclusiones diminutas dentro de los granos o como granos discontinuos no rechazados por el proceso de separación. Frecuentemente estos granos contaminantes afectan el contenido de elementos menores y de huellas del análisis, y son una fuente de error en estudios comparativos entre análisis químico y análisis de microsonda. Estas desventajas son superadas con la microsonda electrónica y la habilidad para obtener in situ datos composicionales de mineral dentro de las aplicaciones a la mineralogía.

En su forma más simple, la microsonda electrónica consiste de un sistema -

electrón óptico que enfoca (concentra) un haz de rayos del electrón sobre la superficie de una muestra, un microscopio óptico que reconoce el área de mayor interés a ser seleccionada, una platina sobre la que son montados la muestra y estándares y la cual permite un punto escogido para ser ubicadas en el haz de rayos del electrón, y espectrómetros de rayos-X para las mediciones -- del espectro de rayos-X generado por el haz de rayos del electrón.

El mayor interés en automatización de instrumentos ha sido dirigido particularmente a la operación de espectrómetros de longitud de onda dispersiva de manera que ellos podían ser programados para explorar a través de un rango de longitud de onda seleccionado o consecutivamente a longitudes de onda preseleccionadas, y medir las intensidades de pico y de fondo en ambas, la(s) -- muestra(s) y el (los) estándar(es) a través del uso de una etapa controlada -- por computadora. El desarrollo de sistemas automatizados sofisticados coincidió con la introducción del espectrómetro de energía dispersiva con lo que el espectro completo de rayos-X de una muestra, las líneas características y las continuas son registradas simultáneamente aunque en la mayoría de los sistemas los elementos de un número atómico menor de 11 son excluidos. Los varios componentes de un sistema espectrómetro de energía dispersiva, incluyendo el detector de rayos-X de silicio-litio, y sus principios de operación han sido descritos en varios textos (43), (44), (45) en donde los autores han discutido las ventajas y desventajas del sistema. Mucho esfuerzo se ha gastado en -- los recientes años por fabricantes y por analistas individuales para el desarrollo de programas computarizados para la conversión del espectro de energía dispersiva a análisis cuantitativo. Aunque las muchas ventajas del espectrómetro de energía dispersiva se ven desvirtuadas en cierto grado por su inherentemente más pobre resolución, comparada con la del espectrómetro de longitud de onda dispersiva, se ha demostrado que puede usarse para obtener análisis -- cuantitativos minerales y de rocas con una exactitud y precisión comparables a aquellas que se obtienen con el de longitud de onda dispersiva.

ANÁLISIS CUANTITATIVO DE SILICATOS POR MICROSONDA ELECTRONICA
USANDO ESPECTROMETRIA DE ENERGIA DISPERSIVA DE RAYOS-X

Las ventajas de usar un detector de rayos-X de silicil-litio en lugar de -- los espectrómetros convencionales en análisis de microsonda incluye simplicidad y velocidad de operación. Además, el daño que causa el haz de rayos del e lectrón a los minerales, puede ser casi eliminado a causa de la baja corriente de sonda requerida. Un procedimiento para análisis cuantitativo es delineado aquí, y su alcance y limitaciones son discutidos, con especial referencia a análisis de 34 silicatos independientemente analizados por métodos químicos y por análisis de sonda convencional. Las diferencias sistemáticas entre los resultados obtenidos por sonda convencional y de energía dispersiva, son apenas significantes arriba del 0.2 % en peso. Hay algunas discrepancias entre - los datos de sonda y químicos, probablemente debidas en su mayor parte a los últimos (es decir, alta Al_2O_3 y bajo FeO). Concentraciones abajo de 0.2 % pero arriba de los límites teóricos de detección, algunas veces no se registran.

En los últimos años los detectores de rayos-X de Si(Li) han llegado a ser - de uso general en análisis de microsonda electrónica. En conjunción con un analizador multichanel de pulso elevado, registra el espectro total de rayos-X desde alrededor de 1 KeV hacia arriba simultaneamente, dándole una considerable ventaja sobre los espectrómetros de cristal de Bragg, los cuales registran únicamente una longitud de onda a un tiempo. El detector de Si(Li) es adecuado para la identificación rápida de fases y puede también usarse para análisis cuantitativo. Sus ventajas incluyen velocidad, comodidad y baja corriente de sonda, exigencia debida a la alta eficiencia de colección de rayos -X, aunque hay también limitaciones que se originan de la relativamente baja resonancia. Se presentan aquí los resultados de los análisis de 34 silicatos - minerales de composición conocida como ejemplos.

El sumario del procedimiento para el análisis cuantitativo así como las --- fuentes de error pueden consultarse en la referencia original. Aquí sólo se --

menciona lo que comprende cada uno de ellos.

SUMARIO DEL PROCEDIMIENTO PARA ANALISIS CUANTITATIVO

Integración de picos, fondo, traslape, estandarización, calibración, tiempo muerto y controlador de corriente de sonda.

FUENTES DE ERROR

Escariado, ruido, degradación del espectro a altas velocidades de conteo, - batería de pila, escape de picos, interferencia de los picos L y M, daño de la muestra causado por el haz de rayos del electrón, y colimación.

PRECISION Y EXACTITUD

Límites de detección

El límite de detección estadístico está regido por las variaciones al azar en cálculos de fondo. Se ignoran los picos abajo de dos desviaciones estándar del fondo. La figura 11 muestra el límite de detección 2σ (omitiendo el traslape) para un espectro típico de silicato registrado para 100 s. Los límites de detección son dependientes de la composición ya que la intensidad de fondo aumenta aproximadamente en proporción al número atómico ordinario.

Hay poca ventaja en acumular más de 500,000 conteos (cómputos) en el espectro total, porque otros errores que se consideran por estadística llegan entonces a ser importantes. Como se muestra en la figura 11, el límite de detección 2σ es en términos generales equivalente a un error en la corrección de fondo de 3 % de la intensidad de fondo, y el error de corrección de fondo es remoto que sea menor que esto.

En general, el traslape desde los picos K_{α} vecinos no aumentan materialmente el límite de detección, pero esto no es siempre cierto con respecto al traslape K_{β} . En vista de que el pico K_{β} es típicamente del orden de 10 % de la intensidad del pico K_{α} , la cantidad de traslape de un elemento mayor puede ser considerablemente más grande que la intensidad de fondo. Esto aumenta el límite de detección, además la intensidad de pico derivada por sustracción de traslape es particularmente sensible al escariado que ocurre después de la estandarización.

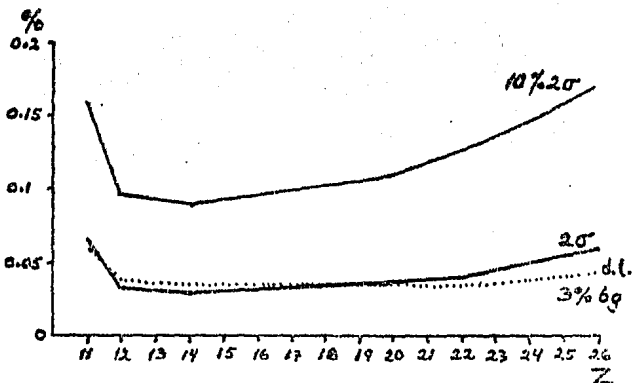


Fig. 11.- Límite de detección (curvas más bajas) en porcentaje en peso del elemento, como una función del número atómico (Z) para análisis de clinopiroxeno. 2σ = 2 desviaciones estándar (estadística de conteo). 3% bg = concentración equivalente a 3% de fondo. Curva superior: 2 desviaciones estándar (estadística de conteo) para concentración de 10% del elemento.

Precisión de elementos mayores.

El cómputo estadístico también rige la precisión de las mediciones de la intensidad de pico mayor. El error absoluto (2σ) para una concentración de 10% en un análisis de silicato típico es trazado como una función del número atómico en la figura 11. El error relativo generalmente es menor de 1.5%, el cual es adecuado para la mayoría de los propósitos. Para mayores concentraciones, es menor.

La precisión de elemento mayor y los límites de detección se deterioran con el incremento del número atómico debido a la disminución de la eficiencia de excitación de la capa K. A fin de contrarrestar este efecto, debe preferentemente usarse una aceleración de voltaje mayor de 15 KeV para elementos por encima del hierro (Fe), aunque esto puede ocasionar alguna pérdida de seguridad para $Z < 18$ a causa de las incrementadas correcciones de absorción. 15 KeV es un buen término medio para silicatos, pero para sulfuros conteniendo Cu y Zn, por ejemplo, 20 KeV es mejor.

Exactitud.

Suponiendo que las intensidades de pico son corregidas exactamente para fondo, traslape, etc., la exactitud del resultado final está regida por incertidumbres en las correcciones de matriz y composiciones estándar. El uso de alg

mentos puros como estándares elimina el último problema, pero resulta en inde-seablemente grandes correcciones de matriz. Por otro lado, es a menudo imprag-ticable una cerrada confrontación entre estándar y muestra para minimizar las correcciones de matriz y hay problemas teniendo en cuenta la homogeneidad y -la exactitud de los análisis químicos del estándar. Un compromiso importante y apropiado es usar como estándares únicamente óxidos simples y silicatos. -- Exactitud del orden de $\pm 2\%$ es lograda por este camino.

Equipo. Se describe en la referencia original.

Estándares. Los estándares (todos sintéticos, excepto la anorthoclase) son --

Na----(Na,K)AlSi ₃ O ₈	Mg----MgO
Al----CaAl ₂ O ₄	Si----MnSiO ₃
K----(Na,K)AlSi ₃ O ₈	Ca----CaAl ₂ O ₄
Ti----TiO ₂	Cr----Cr ₂ O ₃
Mn----MnSiO ₃	Fe----Fe metálico

Se usa vanadato de sodio para determinar el traslape de la K α del Mg por la K α del Na, debido al traslape adicional de la K α del Al en anorthoclase. -- También el traslape de la K α del Ca por la K α del K es determinado con un vidrio libre de Ca, rico en K, ya que la anorthoclase contiene un poco de Ca.

Procedimiento analítico.

Una aceleración de voltaje de 15 KeV y una corriente de sonda de 3 nA son u-sados. Cada espectro es registrado para un tiempo de vida de 100 s, y los cóm-putos integrados para los 10 elementos Na, Mg, Al, Si, K, Ca, Ti, Cr, Mn y Fe junto con dos lecturas de fondo, son leídos y transferidos a una computadora la cual lleva a cabo las correcciones instrumentales y de matriz, y graba los óxidos en por ciento en peso.

Los resultados en la tabla XIV son cada uno el promedio de tres análisis en la mayoría de los casos, o más si fué evidente cualquier inhomogeneidad. Las muestras que mostraron seria inhomogeneidad fueron rechazadas. El hierro es -expresado como FeO en por ciento en peso, ya que la sonda no distingue entre -las forma di- y tri-valentes. El agua no es determinada, pero aparece como u-na deficiencia en el total.

Muestras.

Los 34 minerales analizados están dados en la tabla XIII y los análisis de sonda y químicos en la tabla XIV.

TABLA XIII.- Minerales analizados

No.	Mineral	No.	Mineral	No.	Mineral
1	olivina	12	labradorita	23	rebequita
2	ortopiroxeno	13	sanidina	24	grunerita
3	ortopiroxeno	14	tremolita	25	chermaquita
4	ortopiroxeno	15	tremolita	26	chermaquita
5	clinopiroxeno	16	tremolita-Mn	27	hornblenda
6	clinopiroxeno	17	glaucofano	28	pargasita
7	clinopiroxeno	18	glaucofano	29	hornblenda
8	diopsida	19	rebequita	30	pargasita
9	augita	20	actinolita	31	hornblenda
10	hipersteno	21	actinolita	32	vidrio tektita
11	omfacita	22	grunerita		sintético
				33	obsidiana
				34	vidrio basáltico

Las muestras con el mismo nombre, no indica que sea la misma muestra ni necesariamente son de la misma localidad. La localidad y la fuente se dan en la referencia original.

TABLA XIV

Resultados de análisis de energía dispersiva (e) comparados con análisis previos de sonda (s) y químico (q) (óxidos en porcentaje en peso).

No.		SiO ₂	TiO ₂	Al ₂ O ₃	Cr ₂ O ₃	FeO	MnO	MgO	CaO	Na ₂ O	K ₂ O	TOTAL
1	e	41.1	--	--	--	11.8	0.27	47.3	--	--	--	100.5
	s	40.3	--	--	0.1	11.4	0.3	47.4	--	--	--	99.5
	q	40.2	--	0.01	0.07	11.5	0.28	48.1	--	--	--	100.2
2	e	54.9	--	3.8	--	10.5	0.26	30.8	0.27	--	--	100.5
	s	54.5	0.1	3.8	0.1	9.8	0.3	30.7	0.2	--	--	99.5
	q	53.6	0.2	4.5	--	10.4	0.3	30.3	0.5	--	--	99.8
3	e	52.0	--	0.58	--	25.2	0.82	20.6	0.6	--	--	99.8
	s	51.3	0.1	0.6	--	24.8	1.0	20.3	0.6	--	--	98.7
	q	51.2	0.2	2.0	--	23.5	0.9	20.7	0.9	--	--	99.4
4	e	47.1	0.07	--	--	43.7	0.64	7.61	0.76	--	--	99.9
	s	48.3	--	0.1	--	41.5	0.7	7.5	0.8	--	--	98.9
	q	47.8	--	0.2	--	42.4	0.5	6.7	1.7	--	--	99.3
5	e	54.9	--	0.58	0.6	2.53	--	17.1	23.8	--	--	99.5
	s	54.4	--	0.6	0.5	2.5	0.1	17.2	23.7	0.3	--	99.5
	q	54.4	--	1.3	0.3	2.9	0.1	17.0	23.7	0.1	--	99.8
6	e	51.6	0.23	1.9	0.14	12.0	0.25	12.0	21.7	0.33	--	100.1
	s	50.0	0.2	1.9	0.1	11.5	0.3	11.8	21.3	0.4	--	97.5
	q	50.8	0.4	2.2	--	12.0	0.3	12.0	21.1	0.5	--	99.3

No.		SiO ₂	TiO ₂	Al ₂ O ₃	Cr ₂ O ₃	FeO	MnO	MgO	CaO	Na ₂ O	K ₂ O	TOTAL
7	e	50.1	--	0.84	--	18.8	0.5	6.5	21.5	1.07	--	99.3
	s	50.9	--	0.9	--	18.2	0.6	6.6	21.1	1.1	--	99.4
	q	50.7	0.1	1.5	--	17.7	0.6	6.8	20.7	1.2	--	99.3
8	e	55.8	--	--	--	--	--	17.6	26.2	--	--	99.6
	q	54.9	--	0.11	--	0.24	0.04	18.3	25.6	0.34	--	99.5
9	e	50.4	0.83	8.58	0.18	6.39	--	15.8	16.5	1.31	--	100.0
	q	50.7	0.74	7.86	--	6.77	0.13	16.7	15.8	1.27	--	100.0
10	e	54.6	--	0.86	0.69	15.4	0.47	26.4	1.23	--	--	99.7
	q	53.6	0.21	0.9	0.81	15.7	0.5	27.2	1.39	0.13	--	100.4
11	e	56.1	0.29	8.73	0.24	4.36	--	11.1	14.0	5.19	0.15	100.2
	q	55.4	0.37	8.89	--	4.62	0.1	11.6	13.8	5.0	0.15	99.9
12	e	50.9	--	30.7	--	0.35	--	--	13.6	3.84	0.20	99.6
	q	51.4	0.04	30.8	--	0.39	--	0.05	13.4	3.52	0.23	99.8
13	e	65.3	#	19.3	--	--	--	--	--	2.82	12.1	100.6
	sq	64.7	#	18.8	--	0.18	--	--	0.01	3.01	12.1	99.9
14	e	59.1	--	--	--	--	0.45	24.4	12.3	0.65	0.1	97.0
	s1	59.0	--	0.24	--	0.16	0.58	24.7	12.3	0.63	0.13	97.7
	s2	58.9	0.05	0.33	--	0.24	0.61	24.8	11.8	0.71	0.15	97.6
	q	58.6	0.04	0.52	--	0.22	0.50	24.7	12.3	0.73	0.16	97.8
15	e	58.5	--	0.17	--	--	--	23.9	13.3	0.12	0.12	96.1
	s1	57.9	--	0.25	--	0.11	0.09	24.9	13.3	0.22	0.08	96.9
	s2	58.6	0.10	0.33	--	0.20	0.10	25.5	13.5	--	0.08	98.4
	q	57.8	0.05	0.64	--	0.14	0.06	24.7	13.3	0.29	0.09	97.1
16	e	58.4	--	--	--	--	2.98	24.1	11.1	--	0.13	96.7
	s1	56.9	--	0.04	--	0.04	2.88	24.2	11.2	0.12	0.11	95.5
	s2	58.9	0.07	0.14	--	0.16	3.25	25.3	11.0	--	0.10	98.9
	q	57.8	0.03	0.57	--	0.09	2.91	24.3	11.4	0.17	0.14	97.4
17	e	57.3	--	9.48	--	13.1	0.14	10.0	1.15	6.93	0.07	98.2
	s2	55.9	--	9.04	--	12.3	0.21	10.0	1.46	6.57	0.02	95.5
	q	55.2	0.11	9.94	--	13.4	0.16	9.75	1.69	6.57	0.19	97.0
18	e	57.0	--	10.8	--	14.8	--	7.50	0.46	7.02	--	97.6
	s2	56.4	0.02	10.5	--	14.9	0.23	6.94	0.43	6.41	--	95.8
	q	55.4	0.45	12.2	--	13.5	0.16	7.23	1.02	6.75	0.15	96.9
19	e	56.9	--	1.34	--	9.02	0.35	20.7	6.42	3.07	0.17	98.0
	s2	56.0	--	1.41	--	8.82	0.54	20.5	6.65	2.78	0.22	96.9
	q	55.5	--	1.61	--	9.20	0.48	21.5	5.97	2.88	0.21	97.4
20	e	53.9	--	2.65	--	4.08	--	20.9	11.9	2.03	0.91	96.4
	s2	53.9	0.16	3.16	--	4.33	0.28	21.7	11.3	0.73	0.34	95.9
	q	53.5	0.15	3.64	--	4.33	0.20	21.3	11.8	2.13	0.98	98.0
21	e	53.3	--	--	--	22.7	0.09	10.5	11.0	--	--	97.6
	s2	52.9	0.02	0.19	--	22.4	0.28	10.7	11.1	0.02	0.03	97.6
	q	52.3	0.05	0.18	--	22.6	0.24	10.5	11.3	0.16	0.07	97.4

No.		SiO ₂	TiO ₂	Al ₂ O ₃	Cr ₂ O ₃	FeO	MnO	MgO	CaO	Na ₂ O	K ₂ O	TOTAL
22	e	50.1	---	---	---	39.1	0.86	7.44	0.96	---	---	98.5
	s	50.2	---	0.05	---	37.0	0.86	7.57	0.80	0.01	0.01	96.5
	q	50.9	---	---	---	37.6	0.88	7.45	0.84	0.03	0.01	97.7
23	e	50.1	0.90	0.38	---	34.3	0.43	0.31	0.14	8.99	1.57	97.1
	s1	51.4	0.85	0.49	---	33.6	0.88	---	0.08	8.44	1.57	97.3
	s2	50.9	0.84	0.51	---	33.4	0.60	0.13	0.09	8.19	1.68	96.3
	q	50.6	0.82	1.40	---	32.0	0.52	0.44	0.14	8.50	1.49	95.9
24	e	48.1	---	---	---	45.2	0.51	3.32	0.32	---	---	97.5
	s2	49.6	0.04	0.30	---	45.0	0.75	2.87	0.31	---	0.06	98.9
	q	49.0	0.05	---	---	45.0	0.37	3.17	0.31	0.04	---	97.9
25	e	47.1	---	15.9	---	3.68	---	16.9	12.8	1.33	0.16	97.9
	s1	46.3	---	15.1	---	3.88	0.10	17.3	12.6	1.22	0.15	96.7
	s2	47.1	---	15.7	---	3.56	0.14	18.3	13.7	1.27	0.17	99.9
	q	45.4	0.02	18.7	---	3.51	0.06	16.4	12.2	1.19	0.16	97.6
26	e	45.0	0.18	18.4	---	11.0	0.10	21.0	0.72	1.85	---	98.3
	s1	45.1	0.27	16.7	---	11.5	0.22	21.4	0.74	1.88	---	97.8
	s2	45.5	0.26	16.9	---	11.1	0.22	20.2	0.70	1.38	---	96.3
	q	45.5	0.23	17.6	---	11.0	0.16	20.5	0.87	1.73	---	97.6
27	e	44.2	1.31	10.9	---	16.3	0.31	11.9	10.9	1.25	0.59	97.7
	s1	44.0	1.46	10.7	---	16.2	0.50	11.8	10.8	1.25	0.55	97.3
	s2	44.7	1.47	10.8	---	15.3	0.52	12.4	10.9	1.13	0.54	97.8
	q	45.7	1.26	11.3	---	14.9	0.42	11.8	10.8	1.25	0.48	97.9
28	e	42.9	1.64	12.4	---	15.4	0.11	11.3	11.3	1.61	0.72	97.4
	s1	42.8	1.87	12.0	---	15.4	0.26	11.3	11.0	1.65	0.75	97.0
	s2	43.6	1.86	12.5	---	15.3	0.27	11.7	11.0	1.51	0.77	98.5
	q	43.1	1.71	13.1	---	14.8	0.20	11.4	11.0	1.66	0.70	97.7
29	e	41.3	0.74	9.74	---	21.7	0.57	8.39	10.2	2.66	1.87	97.2
	s2	41.4	0.78	9.35	---	22.0	0.79	8.18	10.1	2.52	2.01	97.1
	q	41.0	0.78	9.65	---	21.1	0.72	8.33	10.1	2.67	1.71	96.1
30	e	41.2	1.94	15.1	---	16.4	---	10.8	9.90	2.27	0.59	98.2
	s1	40.6	2.13	14.3	---	16.2	0.26	10.6	9.69	2.26	0.59	96.6
	s2	41.6	1.95	15.1	---	15.3	0.26	10.8	10.1	2.25	0.60	98.0
	q	41.2	1.85	16.0	---	15.4	0.18	10.9	10.0	2.27	0.61	98.4
31	e	40.3	0.82	10.5	---	24.2	0.96	6.56	11.0	1.80	1.60	97.7
	s1	40.5	1.00	10.2	---	24.2	1.15	6.74	10.7	1.53	1.69	97.7
	s2	41.0	0.84	10.7	---	23.5	1.17	6.88	11.3	1.79	1.78	99.0
	q	41.1	0.77	10.8	---	22.9	0.97	7.13	10.1	1.49	1.71	97.0
32	e	75.8	0.48	11.3	---	4.97	---	1.85	2.66	1.00	1.93	100.0
	q	75.7	0.48	11.4	---	4.85	0.10	1.59	2.99	1.02	1.89	100.0
33	e	74.7	---	13.5	---	1.57	---	---	0.72	4.10	5.17	98.8
	sq	73.9	0.10	13.1	---	1.72	0.06	0.06	0.76	4.05	5.04	98.8
34	e	50.1	1.85	14.0	---	11.8	0.20	6.83	11.2	2.88	0.23	99.1
	q	50.8	1.85	14.1	---	11.8	---	6.71	11.1	2.62	0.19	99.2

No se determinó Ti a causa del traslape de la L_α del Ba debido al 1-10% de BaO (incluido en los totales. s1, s2 se refieren a análisis de honda por los grupos Chicago y Totonto, respectivamente.

VIII.- CONCLUSIONES

El uso de la misma solución de muestra para muchos procedimientos determinativos proporciona una considerable flexibilidad al análisis rápido de silicatos.

Estos procedimientos comprenden desde colorimetría hasta los métodos más sofisticados como son el de plasma y el de microsonda electrónica.

La selección del método de análisis será dictada principalmente por la técnica de disolución de la muestra y por el paso final de determinación de los constituyentes; éste, depende fundamentalmente del tipo de aparato de que se disponga, por ejemplo, fotómetro, espectrofotómetro ordinario o automatizado, espectrómetro de absorción y/o emisión atómica, etc.

En cuanto a la técnica de descomposición de la muestra, no se puede dar una regla general, ya que tanto el uso de ácido fluorhídrico como el de los fundentes presentan pros y contras. Algunas de las ventajas del primero son que el exceso de ácido se elimina fácilmente, no ataca el recipiente y el de que puede obtenerse en forma muy pura; las de los fundentes son principalmente que disuelven casi todos los minerales.

Por lo tanto la selección del método se hará de acuerdo al tipo de muestra, equipo disponible y a la exactitud requerida.

De los métodos presentados, todos determinan al menos ocho de los diez constituyentes considerados de interés, o sea, elementos mayores y elementos menores, aunque algunos determinan otros constituyentes que se encuentran en cantidades de huellas, llegando con éllo a sumar hasta quince elementos en total.

Los métodos de descomposición por fusión utilizan todos éllos 200 mg de muestra, incluyendo además uno sólo de 20 mg, aunque no se dan resultados para este último.

En los métodos de descomposición con ácido fluorhídrico, la cantidad de muestra está comprendida entre 200 mg y 10 mg, aunque para esta última sólo

se hacen las determinaciones en cinco de los 10 elementos de interés.

Uno de los métodos sirve para aplicar cuatro técnicas determinativas entre las que se encuentra la del plasma inductivamente acoplado.

Las interferencias que se presentan en los distintos métodos son: químicas, de ionización, de matriz. Para eliminarlas o contrarrestarlas se usan agentes quelantes como EDTA; agentes liberadores como lantano, bario y estroncio; agentes supresores como potasio; por otra parte, el uso de estándares elimina la necesidad de utilizar reactivos y por lo tanto elimina los varios tipos de interferencia.

En casi todos los métodos se hace referencia a los resultados de los análisis y en algunos de ellos se presentan tablas para la precisión y exactitud. Las exactitudes se han confirmado por comparación con análisis cuidadosos convencionales y por el uso de estándares.

Aunque hay algunos casos en que no se cumple, puede generalizarse que los resultados en todos los métodos presentan un error relativo de 2 % o menor para los elementos mayores y de menos de 5 % para los elementos menores.

Los métodos más sofisticados dieron también resultados muy aceptables de una precisión y exactitud de 2 % o menor y uno de ellos analiza 34 silicatos diferentes.

Los métodos espectrométricos son al menos tan buenos como los métodos colorimétricos y el tiempo requerido para el análisis es mucho menor.

IX.- BIBLIOGRAFIA

- 1.- R. J. Guest and D. R. MacPherson, *Anal. Chim. Acta*, 1974, 71, 233
- 2.- *Ibid*, 1975, 78, 299
- 3.- L. Shapiro, *Jour. Res. U.S. Geol. Surv.*, 1974, 2, 357
- 4.- J. S. Hetman, *Bull. Cent. Rech. Pau*, 1974, 8, 153
- 5.- R. W. Cattrall and Chin-Poh Pui, *Anal. Chim. Acta*, 1975, 78, 463
- 6.- C. C. Ingamells, *Talanta*, 1962, 9, 781
- 7.- C. C. Ingamells and N. H. Suhr, *Geochim. Cosmochim. Acta*, 1963, 27, 897
- 8.- S. S. Goldich, C. O. Ingamells, N. H. Suhr and D. H. Anderson, *Can. J. - Earth Sci.*, 1967, 4, 747
- 9.- M. Roubault, H. S. de la Roche and D. Govindaraju, *Sciences Terre*, 1966, 11, 105
- 10.- L. Shapiro and W. W. Brannock, *U.S. Geol. Surv. Circ.* 165, 1952
- 11.- *Ibid*, *Bull.* 1036-C, 1956
- 12.- *Ibid*, 1144-A, 1962
- 13.- F. J. Langmyhr and P. R. Graff, *Norges Geol. Undersokelse*, 230, Oslo, -- 1965
- 14.- F. J. Flanagan, *Geochim. Cosmochim. Acta*, 1973, 37, 1189
- 15.- C. O. Ingamells, *Talanta*, 1964, 11, 665
- 16.- *Ibid*, *Anal. Chem.*, 1966, 38, 1228
- 17.- N. H. Suhr and C. O. Ingamells, *Anal. Chem.*, 1966, 38, 730
- 18.- L. Shapiro, *U.S. Geol. Surv. Prof. Paper* 575-B, p. 187, 1967
- 19.- C. B. Belt Jr., *Anal. Chem.*, 1967, 39, 676
- 20.- B. Bernas, *Anal. Chem.*, 1968, 40, 1682
- 21.- F. J. Langmyhr and P. E. Paus, *Anal. Chim. Acta*, 1968, 43, 397
- 22.- S. Abbey, *Geol. Surv. Canada Paper* 67-37, 1967
- 23.- *Ibid*, 68-20, 1968
- 24.- *Ibid*, 70-23, 1970
- 25.- *Ibid*, 71-50, 1972
- 26.- L. Shapiro, Revised Edition, *U.S. Geol. Surv. Bull.* 1401, 1975

- 27.- J. C. Van Loon and C. M. Parissis, *Analyst*, 1969, 94, 1057
- 28.- F. B. Barredo and L. P. Diez, *Talanta*, 1976, 23, 859
- 29.- K. Govindaraju, *Analisis*, 1973, 2, 367
- 30.- W. J. Price and P. J. Whiteside, *Analyst*, 1977, 102, 664
- 31.- D. E. Buckley and R. E. Craston, *Chem. Geol.*, 1971, 7, 273
- 32.- Y. Hendel, *Analyst*, 1973, 98, 1167
- 33.- A. Mazzucotelli, R. Franche, A. Dadone and F. Baffi, *Talanta*, 1976, 23, 879
- 34.- J. Saavedra, A. García and A. Rodríguez, *Chem. Geol.*, 1974, 13, 135
- 35.- W. T. Elwell and J. A. F. Gidley, *Atomic Absorption Spectrophotometry*, - 2nd. Edn., Pergamon Press, Oxford, 1966
- 36.- J. T. H. Roos and W. J. Price, *Analyst*, 1969, 94, 89
- 37.- Parr Instrument Co., Bulletin No. 4745, April, 1973
- 38.- F. W. E. Strelow, in *Ion Exchange and Solvent Extraction*, J. A. Marinsky and Y. Marcus, eds., Vol. 5, p. 121. Dekker, New York, 1974
- 39.- F. W. E. Strelow, C. J. Liebenberg and A. H. Victor, *Anal. Chem.*, 1974, 46, 1409
- 40.- F. W. E. Strelow, C. J. Liebenberg and F. von S. Torien, *Anal. Chim. Acta*, 1969, 42, 251
- 41.- R. Franche and A. Dadone, *Chromatographia*, 1972, 5, 581
- 42.- A. Montoser and J. Mortazavi, *Anal. Chem.*, 1980, 52, 255
- 43.- S. J. B. Reed, *Electron Microprobe Analysis*, Cambridge University Press, Cambridge, 1975
- 44.- D. R. Beaman and J. A. Isasi, *Electron Beam Microanalysis*, American Society for Testing and Materials, Spec. Tech. Publ. 506, 1972
- 45.- D. G. W. Smith, Ed., *Short Course in Microbeam Techniques*, Mineralogical Association of Canada, Toronto, 1976
- 46.- J. Burman, C. Ponter and K. Boström, *Anal. Chem.*, 1978, 50, 679
- 47.- T. Uchida, K. Nagase, I. Kojima and C. Iida, *Anal. Chim. Acta*, 1977, 94, 275
- 48.- V. A. Fassel, *Pure Appl. Chem.*, 1977, 49, 1533
- 49.- K. Govindaraju, G. Meville and C. Chouard, *Anal. Chem.*, 1976, 48, 1325

- 50.- H. Uchida, T. Uchida and C. Iida, Anal. Chim. Acta, 1979, 108, 87
- 51.- S. J. B. Reed and N. G. Ware, J. Petrol., 1975, 16(3), 499
- 52.- F. J. Langmyhr and S. Sveen, Anal. Chim. Acta, 1965, 32, 1
- 53.- F. J. Langmyhr, Anal. Chim. Acta, 1967, 39, 616
- 54.- H. Uchida, T. Uchida and C. Iida, Anal. Chim. Acta, 1980, 116, 433
- 55.- S. Greenfield, H. M. McGeachin and F. B. Smith, Anal. Chim. Acta, 1976, 84, 67
- 56.- C. Iida, T. Uchida and T. Kojima, Anal. Chim. Acta, 1980, 113, 365
- 57.- J. O. Burman and K. Boström, Anal. Chem., 1979, 51, 516
- 58.- R. H. Wendt and V. A. Fassel, Anal. Chem., 1965, 37, 920
- 59.- V. A. Fassel and R. N. Knieseley, Anal. Chem., 1974, 46, 1110-A, 1155-A
- 60.- G. W. Dickinson and V. A. Fassel, Anal. Chem., 1969, 41, 1021
- 61.- W. M. Johnson and J. A. Maxwell, Rock and Mineral Analysis, Wiley, New -
York, 1980
- 62.- H. Bennett and R. A. Reed, Chemical Methods of Silicate Analysis, Bri---
tish Ceramic Research Association, New York, 1981
- 63.- A. Obregón Perez, Métodos de Análisis Químicos de Rocas y Materiales, ---
Inst. de Geol., México, 1973
- 64.- A. M. Martínez Silva, Estudio Comparativo de los Métodos Modernos de Aná
lisis Rápidos de Silicatos, Tesis Profesional, Universidad Iberoamericana,
México, 1964.