

Escenas geológicas en -
gladas en los Pánes Cordillerano

A. E. Rosales

TECNICAS GEOQUIMICAS

EMPLEADAS EN LOS PLANES CORDILLERANOS

Por : ATENAGORA E. ROSALES

AÑO : 1971

Trabajo presentado en el PRIMER
SIMPOSIO DE GEOLOGIA, San Juan, 1971.

21 paginas

TECNICAS GEOQUIMICAS EMPLEADAS EN LOS PLANES CORDILLERANOS

Por: ATENAGORA E. ROSALES

La exploración geológica-minera realizada por el Plan Cordillerano en las provincias de Mendoza, Neuquén, San Juan y San Luis la que está llevando a cabo el Plan NOA -1 en el Area Salta-Jujuy, entre la DIRECCION GENERAL DE FABRICACIONES MILITARES y la colaboración del FONDO ESPECIAL DE LAS NACIONES UNIDAS, ha implicado además del trabajo geológico propiamente dicho la ejecución de un vasto programa de prospección geoquímica con la consiguiente toma de millares de muestras.

Los laboratorios geoquímicos instalados en la ciudad de Mendoza primero y luego en la ciudad de Salta, a los efectos de complementar la tarea de campo, por imperio de las particulares condiciones ambientales del área de trabajo, y de la ejecución diaria de centenares de ensayos, desarrolló a su vez nuevas técnicas de análisis geoquímico las que, como es natural se modificaron y perfeccionaron con el tiempo hasta alcanzar el grado óptimo de aplicación actual, en relación con el terreno estudiado. Es decir, la tarea del laboratorio, tanto como la tarea de campo, ha representado una continuada evolución técnica de adaptación al medio geológico minero, de resultados de la cual han surgido métodos de trabajo o variaciones de los mismos, aplicables a Mendoza, Neuquén, San Juan y San Luis, que sirvieron de base a los que actualmente se están aplicando en Salta y Jujuy, hubo que proceder a nuevas adaptaciones, variaciones y/o adiciones, en consonancia con el avance registrado en los últimos años.

Por consiguiente, Por considerar que su conocimiento puede ser de utilidad en cualquier otro programa de prospección geoquímica que se realice en nuestro país en el futuro, a continuación se ofrece una descripción de los métodos y técnicas que mejor se han adaptado al complejo mineral de cuyo, y al de la zona Salta- Jujuy del Programa NOA-1 .-

EN FORMA MUY BREVE PASO A DESCRIBIR LAS TECNICAS DE TRABAJO Y METODOS DE

ANALISIS GEOQUIMICO

A- PREPARACION DE MUESTRAS

La cantidad de humedad de las muestras recepcionadas en el laboratorio (entre el 5 y 40%) ha proscripto, a los fines de "standardización", el empleo de la estufa de 100°C, donde las muestras se secan ^{en} bols de vidrio Pyrex entre seis y veinticuatro horas hasta alcanzar el nivel de humedad higroscópica. En frío la muestra se cierna en tamiz de acero inoxidable 60 mallas por pulgada cuadrada de la serie Tyler y luego se homogeniza y cuartea colocando la fracción última en pots plásticos de veinte gramos de capacidad, identificado por el número de origen.

Este proceso es el que se aplica a muestras de sedimentos de corriente, suelos y rocas, y difiere grandemente del que se emplea tratándose de testigos de perforaciones, plantas y materia orgánica en general. Estímase que la descripción de los métodos aplicables a estos últimos no hace al fondo de la cuestión, por lo que se los omite.

B- ENSAYOS EN SUELOS, SEDIMENTOS DE CORRIENTES Y ROCAS

A continuación se brinda la descripción de los métodos de análisis geoquímicos empleados en los Planes Cordilleranos para la determinación de los siguientes elementos:

- B- 1 COBRE, PLOMO Y ZINC (POR COLORIMETRIA DE RUTINA)
- B- 2 MOLIBDENO (" " " ")
- B -3 ESTAÑO (" " " ")
- B- 4 ARSENICO (ENSAYO DE MANCHA)

C- ESPECTRO-FOTOMETRIA DE ABSORCION ATOMICA

B-1 DETERMINACION DE COBRE PLOMO Y ZINC

I - INTRODUCCION

Este procedimiento se emplea para la estimación de cobre, plomo zinc en muestras de sedimentos de corriente, suelos y rocas vinculadas con la prospección geoquímica. Se adopta el método del U.S. Geological Survey con algunas modificaciones. La muestra es sometida a una digestión ácida de una mezcla de ácido clorhídrico y nítrico (1 + 1) (ataque universal), que en la mayoría de los casos produce la disolución de una buena parte de los tres elementos mencionados. Sobre distintas alícuotas de la solución resultante del ataque se efectúan estimaciones colorimétricas por comparación visual con una serie patrón.

Para el cobre. Se utiliza la "cuproína" (2,2- biquinolcina) cuyo complejo con cobre(Cu⁺) se extrae con alcohol isomílico; la intensidad de la coloración rosada es proporcional a la cantidad de cobre. La sensibilidad es de 10 p.p.m. a 5 p.p.m.

Para el plomo se extrae el ditizonato de este metal con cloroformo a partir del medio cianurado, aquel resulta coloreado de rosa. La sensibilidad es de 10 p.p.m.

Para el caso del zinc se utiliza el método del "color mezcla" con ditizona. La solución acuosa, a pH regulado, se extrae con solución de ditizona, en tetracloruro de carbono; el color de la fase orgánica resultará de la mezcla de la ditizona en exceso (verde) y del ditizonato de zinc (rojo), teniendo tonalidades que pasan del verde azulado al púrpura y finalmente al rojo a medida que aumenta la cantidad de zinc. La sensibilidad es de 10 p.p.m.

Para mayores detalles sobre especificidad y exactitud deben consultarse las referencias que se citan al final.

II - REACTIVOS

A.- REACTIVOS GENERALES

- 1.- Acido clorhídrico (d. 1, 19) Merck (pro análisis o similar)
- 2.- Acido Nítrico (d: 1, 40) Merck (pro análisis o similar)
- 3.- Tetracloruro de carbono: Merck (pro análisis o similar)

4.- Solución " Stock " de Ditizona (0,01 %): Pesar 10 mg de ditizona, agregar unos 200 ml de tetracloruro de Carbono y dejar una noche (Refrigerados) Diluir a 1000 ml con tetracloruro de Carbono y agitar intermitentemente durante una hora. Conservar en refrigerador en frasco oscuro. En estas condiciones la solución se conserva alrededor de tres días; debe desecharse sino presenta color verde brillante.-

5.- Solución de Ditizona (0,001%) : Diluir 100 ml de solución " Stock " de Ditizona (0,01%) a 1000 ml con tetracloruro de carbono. Esta solución deberá / prepararse en el día de su utilización; de no usarse en el mismo momento de su dilución conservar en refrigerador.

B.- REACTIVOS PARA COBRE

1 Solución de Cuproína (0,02%): Agregar 0,200 g de " Cuproína" (2,2'-biquinoleína) a unos 900 ml de alcohol isocamílico p.a.-

Entibiar sobre baño de vapor y bajo campana (sin mecheros encendidos) hasta disolución (no pasar de 50-60° C) Dejar enfriar y diluir a 1000 ml con alcohol isocamílico . La solución debe resultar incolora (coloración amarilla indica que el reactivo es impuro; en este caso la solución no debe usarse)

2.- Solución " buffer" para cobre: Disolver 400 g de Acetato de sodio trihidratado ($\text{Na C}_2\text{H}_3\text{O}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$), 100 g de tartrato de sodio dihidratado ($\text{Na}_2\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) y 20 g de clorhidrato de hidroxilamoni en 1000 ml de agua.

Si es necesario ajustar el pH a 7,5 empleando solución de ácido clorhídrico o de hidróxido de amonio y papel indicador, mejor aún usar un potenciómetro (potenciómetro).

Ensayar posible contaminación por cobre de la siguiente manera: colocar 10 ml de "Buffer" en un tubo de ensayos, agregar 1 ml de solución de cuproína, tapar y agitar. Una vez separadas las fases, la ausencia de color rosado en la orgánica (superior) indica que la solución " buffer" es satisfactoria para el uso.

Si está contaminada, puede purificarse análogamente como se describe para la solución " buffer" para plomo.

3 Solución patrón de Cobre(100 ug/ml): Disolver 0,200 g de sulfato de cobre / pentahidratado ($\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) y diluir a 500 ml con solución de ácido clorhídrico (10 %).

- 4.- Solución patrón de cobre (10,0 ug / ml) : Diluir 10,00 ml de solución patrón de cobre (100 ug/ml) a 100 ml con solución de ácido clorhídrico (10%).
- 5.- Solución patrón de cobre (1,0 ug/ ml) : Tomar 10 ml de la solución / 10 ug/ml, diluir a 100 con ácido clorhídrico 10%.

C. REACTIVOS PARA PLOMO

- 1.- Solución " buffer " para plomo: Colocar 240 g de citrato de amonio o trisódico, 32 g de clorhidrato de hidroxilamonio, disolver en 1600 ml de agua. Agitar hasta disolución completa de los reactivos; se corrige el pH a 9,5 agregando 50 a 60 ml de amoniaco. Purificar la solución con DTZ al 0,01% en CH_2Cl_2 (cloroformo); se extrae la fase orgánica y se lava con cloroformo.

Se ajusta el pH a un valor comprendido entre 10,5 y 11,0 con amoniaco. Se guarda en frascos de polietileno. En el momento de ser usada se agregan 18 g de CNK por litro, el pH debe ser entonces ligeramente superior a 11. Esta solución debe ser usada dentro de las 48 horas de la adición del CNK.

- 2.- Solución patrón de plomo (100 ug/ ml): Disolver 0,080 g de nitrato de / plomo ($Pb(NO_3)_2$), previamente desecado a 110°C durante una hora, en unos 10 ml de agua y 5 ml de ácido nítrico (d: 1,40). Diluir 500 ml con agua.
- 3.- Solución patrón de plomo (10,0 ug/ml): Diluir 10,00 ml de solución patrón de plomo (100 ug /ml) a 100 ml con solución de ácido nítrico (1%) Preparar en el día de su utilización.

D.- REACTIVOS PARA ZINC

1. Solución " buffer para zinc:
 - a) Disolver 125 g de tiosulfato de sodio pentahidratado ($Na_2S_2O_3 \cdot 5H_2O$) p.a. en unos 400 ml de agua. Colocar en un embudo separador de 1000 ml y extraer con porciones de 50 ml de solución "stock" de ditizona (0,01%) hasta que ésta mantenga su color verde brillante. Extraer el exceso de ditizona con porciones de 50 ml de tetracloruro de carbono hasta que éste resulte incoloro.
 - b) Disolver 300 g de acetato de sodio trihidratado ($NaC_2H_3O_2 \cdot 3H_2O$) p.a. en 400 ml de agua y agregar alrededor de 30 ml de ácido acético (d:1,055-1,058). Extraer con ditizona y tetracloruro de carbono como se indicó para la solución a, para extraer metales pesados.
 - c) Mezclar las soluciones a y b y diluir con agua a 2000 ml.

- 2.- Solución patrón de zinc (100 ug /ml) Disolver 0,100 g de zinc granulado p.a. en 10 ml de ácido clorhídrico (d: 1,19) p.a. y diluir con agua a 1000 ml.
- 3.- Solución patrón de zinc (1.0 ug /ml): Diluir 10,00 ml de solución patrón de zinc (100 ug /ml) a 100 ml con ácido clorhídrico N 1 /10. Preparar en el día de su utilización.

III - MATERIALES Y EQUIPOS

- 1.- Tubos de ensayos para ataque, Paredes gruesas, medidas 16 x 150 mm vidrio borosilicato (pyrex), afreados a 10 ml, con tapón plástico N° 7 - 16/28.-
- 2.- Tubos de ensayos, medidas 18 x 200 mm, vidrio borosilicato (pyrex) con tapón plástico n° 9 - 10/27.-
- 3.- Medidor de muestra, de aluminio, o acero inoxidable, largo aproximadamente 20 cm con concavidad para contener 0,1 g de muestra.
- 4.- Medidor de Aluminio o acero inoxidable, largo aproximadamente 20 cm / con concavidad para contener 0,2 g de clorhidrato de hidroxilamonio
- 5.- Pipetas Volumétricas de 10- 5,00 - 2,00-1,00 ml
- 6.- Pipetas graduadas,
- de 2 ml al 1/10 ml.
- de 1 ml al 1/100 ml.
- 7.- Embudos separador de 1000 ml.
- 8.- Buretas de 50 graduadas al 1/10 de ml.
- 9.- Bureta automática para agregar la 2,2' biquinolina.
- 10.- 6 Gradillas de Acero inoxidable.
- 11.- Baño de María de acero inoxidable con capacidad para contener 150 tubos más los blancos.
- 12.- Gradillas de madera para igual capacidad.

IV.- PROCEDIMIENTO

A.- PREPARACION DE LA SOLUCION DE LA MUESTRA

- 1.- Pesar o medir 0,1 g de la muestra tamizada a menos 80 mallas. Colocar en un tubo de ensayos para ataque, de 16 x 150 mm Agregar 1 ml de 1 + 1 de ácido clorhídrico y nítrico.
- 2.- Colocar la gradilla que contiene los tubos en el baño de María y mantener a ebullición durante 30 minutos.

- 3.- Retirar del baño y diluir hasta 10 ml con agua y colocar en el baño a ebullición durante 30 minutos.
- 4.- Retirar del baño, tapar los tubos con tapones plásticos y agitar para homogeneizar. Dejar decantar.

B - ESTIMACION DEL COBRE

- 1.- Transferir una alícuota de 1,00 ml de la solución de ataque (obtenida en IV A .4) a un tubo colorimétrico de 22 x 150mm, aforado a los 10 ml agregar 0,200 g de clorhidrato de hidroxilamina y "buffer" para cobre hasta el enrase.
- 2.- Agregar 2,0ml de solución de cuproína (0,02%). Tapar firmemente el tubo y agitar vigorosamente durante 30 segundos.-
- 3.- Dejar separar las fases y comparar el color de la orgánica(superior) con los patrones (ver.V.C.) si el color de la solución de la muestra es más intenso que el del patrón más concentrado, repetir utilizando un menor volumen de alícuotas de la solución de ataque.

C.- ESTIMACION DEL PLOMO

- 1- Transferir una alícuota de 2, 00ml de la solución de ataque (obtenida en IV. A. 3) a un tubo colorimétrico enrasado a los 10 ml.
- 2- Agregar 2 ml de ácido clorhídrico 4%.--
- 3- Agregar 8 ml de buffer de plomo.--
- 4- Agregar 5,0ml de solución de ditizona(0,001%) y agitar durante 30 segundos dos veces. Dejar decantar las fases orgánicas y comparar con patrones

D.- ESTIMACION DEL ZINC

- 1- Transferir una alícuota de 1,00 ml de la solución de ataque(obtenida en IV.A.3) a un tubo de ensayos de 22 x 150mm, aforado a los 10 ml; se agrega " buffer" para zinc hasta el enrase.
- 2- Agregar 5,00 ml de solución de ditizona(0,001%) y tapar firmemente el tubo, agitar vigorosamente durante 30 segundos.Dejar separar las fases. Comparar el color en la fase orgánica (inferior) con los patrones(ver.V.A.) Si el color de la solución de la muestra es más intenso que el del patrón más concentrado, repetir utilizando un menor volumen de alícuota de la solución de ataque.

V. PREPARACION DE LAS SERIES DE COMPARACION

A.- SERIE PARA COBRE

- 1.- Colocar en 4 tubos de ensayos de 22 x 150 mm; 0,00 - 0,20-0,40-0,70 ml respectivamente, de solución patrón de cobre (1,0 ug/ml), que corresponden a 0-0,2- 0,4-0,7 microgramos de cobre. Luego en otros 6 tubos, colocar 0,10 - 0,15- 0,25- 0,40 - 0,70 y 1,00 ml de la solución de 10 ug/ml
- 2.- Agregar 0,200 g de clorhidrato de hidroxilamonio y enrasar con "buffer" para cobre, y 2,0 ml de solución de cupreína (0,02%). Tapar firmemente el tubo, agitar vigorosamente durante 45 segundos y dejar separar las fases. Si los tubos se tapan herméticamente para / prevenir evaporación del alcohol isomilico, estos patrones habitualmente son estables durante varios meses.-

B.- SERIE PARA PLOMO.

- 1 - De la solución de 10,00 ug /ml, tomar 0,10 - 0,20 - 0,30 - 0,40.- 0,50 0,60- 0,70 - 0,80- 0,90 ml.
- 2 - Proceder como se indica en IV. C.
- 3 - Tapar el tubo, agitar durante 30 segundos dos veces y dejar separar las fases. Estos patrones pueden durar 3 ó 4 días si se los conserva en refrigeración.-

C.- SERIE PARA ZINC

- 1 - Medir en 5 tubos de ensayos de 18 x 200 mm; 0,00 - 0,50 - 1,00 - 1,50 2,00 ml, respectivamente, de solución patrón de zinc (1.50-2,00ml, respectivamente, de solución patrón de zinc (2,0 ug/ml), que corresponden a 0 - 1 - 2 - 3 - 4 - microgramos de zinc.
- 2- Agregar 8 ml de solución " buffer" para zinc, 5,0 ml de solución de dietizona (0,001%) y tapar firmemente el tubo. Agitar vigorosamente durante 30 segundos y dejar separar las fases. Estos patrones habitualmente son estables durante por lo menos dos días

VI/4 CALCULOS

A.- COBRE :

$$\text{Cu (p.p.m)} = \frac{C}{V} \times 100$$

donde: C = microgramos de cobre, según resulta de la comparación efectuada en IV. B. 3

V_3 = Volumen (en ml) de la alícuota de la solución de ataque, medida en IV. B. 1

B.- PLOMO :

$$Pb \text{ (p.p.m.)} = \frac{b}{V_2} \cdot 100$$

donde: b = microgramos de plomo, según resulta de la comparación efectuada en IV. C. 5.

V_2 = Volumen (en ml) de la alícuota de la solución de ataque medida en IV. C. 1.

C. ZINC :

$$Zn \text{ (p.p.m.)} = \frac{a}{V_1} \cdot 100$$

donde: a = microgramos de zinc, según resulta de la comparación efectuada en IV. D. 2

V_1 = volumen (en ml) de la alícuota de la solución de ataque, medida en IV. D. 1

VII.- NOTAS

- 1.- El agua que se utiliza en todo el procedimiento debe ser purificada (intercambio iónico o destilación), de tal modo que su contenido en metales pesados no contribuya a elevar significativamente el valor de los blancos.-
- 2.- PRECAUCION: No pápetear con la boca. No agregar ácido a soluciones que contengan cianuro.-

VIII.- REFERENCIAS

- 1.- WARD, F.N., LAKIN, H.W., CANNEY, I.C. et al.: "Analytical Methods Used in Geochemical Exploration by the U.S. Geological Survey"; Geological Survey Bulletin 1152, U.S. Government Printing Office, Washington, 1963.-

2.- SANBELL, E.B. "Colorimetric Determination of Traces Of Metals"

B - 2 DETERMINACION DE MOLIBDENO

I INTRODUCCION

Al igual que en el caso del cobre, plomo y zinc, se adopta el método del U.S. Geological Survey (Boletín N° 1152)

En éste método la muestra se somete a una digestión con ácidos sulfúricos y nítrico concentrados y en caliente. Luego se agrega ácido clorhídrico saturado de ácido cítrico; de tal medio el molibdeno (VI) es fácilmente extraído en acetato de isoamilo, el cual entonces flota en la parte superior de la fase acuosa. Una alícuota de la capa orgánica conteniendo el Mo (VI) se agita con una solución de cloruro estagnoso y tiocianato de amonio ó potasio. Durante la agitación, una serie de reacciones tienen lugar dando como resultado la formación de un complejo de molibdeno (V-tiocianato de color ámbar, que se compara con una serie de patrones). La sensibilidad es de 2 p.p.m.

Para más detalles, consultar a la referencia citada.

II - REACTIVOS

- 1.- Atacantes: Acido sulfúrico concentrado p.a., nítrico concentrado p.a.
- 2.- Acido clorhídrico concentrado p.a.
- 3.- Acido cítrico p.a.
- 4.- Acetato de Isoamilo
- 5.- Solución de Cloruro estagnoso (10%): Disolver 10 g. de $\text{Sn Cl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ en 17 ml de ácido clorhídrico (d; 1,19) y diluir con agua a 100 ml. Preparar cada día.
- 6.- Solución de Tiocianato de amonio(5%): Disolver 5 g de (NH_4SCN) sal en 100 ml de agua. Preparar cada día.
- 7.- Reactivo N° 1: Disolver 40 g de ácido cítrico en 100 m. de HCl6M.
- 8.- Reactivo N° 2: a 50 ml de agua agregar 5 ml de HCl concentrado, 5 ml de la solución de NH_4SCN y 5 ml de la solución de $\text{Sn Cl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Preparar cada día.

- 9.- Solución patrón de molibdeno (100 ug/ml): Disolver 0,075 g de anhídri
do molíbdico puro en NaOH 1 N, diluir con agua, agregar HCl 1 N has
ta que la solución sea justamente ácida, entonces diluir a 500 ml con
 H_2O .
- 10.- Solución patrón de molibdeno (10 ug/ml): Diluir 10 ml de la solución
100 ug a 100 ml con agua.
- 11.- Solución patrón de molibdeno (1 ug/ml): Diluir 1 ml de la solución 100
ug a 100 ml con agua.

III - MATERIALES Y EQUIPOS

- 1° Tubos de ensayos para ataque, paredes gruesas, medidas 16 x 150 mm,
aforados a 5 ml, vidrio borosilicato.
- 2° Medidor para sólido de 0,1 g de capacidad.
- 3° Bureta de 50 ml graduadas al 1/10
- 4° Pipetas de 2 ml graduadas al 1/10 ml
Pipetas de 1 ml graduadas al 1/100 ml.
- 5° Picetas plásticas de 500 ml de capacidad
- 6° Lámparas de alcohol
- 7° Pipetas automáticas.

IV - PROCEDIMIENTO

- 1.- Pesar o medir 0,1 g de la muestra, colocar en un tubo de ensayos pa
ra ataque, agregar 1 ml de ácido sulfúrico concentrado y una gota de
ácido nítrico concentrado.
- 2.- Calentar sobre la llama de la lámpara de alcohol durante 1/2 minuto
y enfriar.
- 3.- Agregar 4 ml del reactivo N° 1 y 1 ml de acetato de isoamilo; tapar
y agitar durante 1/2 minuto.
- 4.- Dejar decantar las fases, preparar otro tubo que contenga 5 ml del
reactivo N° 2.
- 5.- Del primer tubo, transferir 0,5ml de la fase orgánica al segundo tu
bo que contiene 5 ml del reactivo N° 2; tapar y agitar el tubo por 10
segundos.
- 6.- Comparar el color ámbar de la base orgánica(superior) con la serie de
" Standards" patrones (ver V).

V.- PREPARACION DE LA SERIE DE COMPARACION

- 1.- En 11 tubos de ensayos de 16 x 150mm, medir los volúmenes de soluciones patrón de molibdeno indicados en la tabla siguiente:

Tubo N°	ml de solución		Total de Ug de Mo
	(10 ug/ml)	(1 ug/ml)	
1		0	0
2		0,2	0,2
3		0,4	0,4
4		0,6	0,6
5		0,8	0,8
6		1,0	1,0
7	0,2		2,0
8	0,3		3,0
9	0,4		4,0
10	0,5		5,0
11	0,6		6,0

- 2.- Proceder como se indica en IV, paso 5. Estos patrones deben prepararse el día de su utilización.

VI.- CALCULOS

$$Mo \text{ (p.p.m.)} = 20 a$$

donde:

a= microgramos de molibdeno, según resulta de la comparación efectuada en IV. 6.

VII.- NOTAS

- 1.- Si aparece color rosado (indica cantidad elevada de hierro) sin reducir) agregar gotas adicionales de cloruro estagnoso hasta decolorar.
- 2.- Aún cuando el autor da como límite máximo a determinar 40 partes por ml llón, este laboratorio llegó a valorar cantidades hasta 1.000 p.p.m. ó sea 0.1% por sucesivas diluciones.-

I - INTRODUCCION

Se adopta el método del Bureau de Recherches G.et. M.N° 30

La puesta en solución se efectúa calentando al rojo vivo (450°) una mezcla del suelo a analizar con el ioduro de amonio .-

El ioduro estánico formado se sublima y se deposita sobre la parte fría del tubo encontrándose entonces listo para el ensayo. Poner en solución con ácido clorhídrico IN en alcohol etílico al 50%, el dosaje se verifica, por el método de la galeína (pyrogallolphthalein 4-5 dihydroxyfluoresceine) reactivo del estaño IV.

1- Puesta en solución

- a) Introducir en un tubo de pyrex de 16x 160,0,2 gramos del suelo a analizar, previamente secado, pulverizado a 200 y homogeneizado.
- b) Exponer al fuego 5 minutos para eliminar la materia orgánica.
- c) Agregar 0,5 gramos de ioduro de amonio en polvo muy fino y mezclarlo muy bien con la muestra del suelo.
- d) Calentar suavemente sobre una pequeña llama, prestando atención de evitar toda pérdida de vapores; después de 12 minutos, llevar al rojo vivo (450°C aproximadamente). La duración de ensayo es de alrededor de 1/4 de hora. El ioduro estánico formado se deposita en la parte fría del tubo.
- e) Enfriar y agregar 10 ml de ácido clorhídrico IN en el alcohol etílico al 50%
- f) Agitar para disolver todo lo sublimado calentando suavemente y dejar decantar

2- Determinación de dos tenores

- a) Introducir en un tubo de pirex de 16 x 160,mm, graduado hasta 10 ml, un, alícuota de 0,5 ó 1 ml.
- b) Completar hasta los 10 ml con la solución "Tampon"
- c) Calentar muy suavemente algunos minutos a baño María hasta su completa decoloración.-

- d) Enfriar. El líquido debe estar perfectamente claro y límpido.
- e) Agregar 1 ml de una solución alcohólica de galeína al 0,005%.-
- f) Agitar vigorosamente durante treinta segundos. Luego agregar 2 ml de cloroformo y agitar 30'.-
- g) Esperar 30' luego comparar visualmente las coloraciones obtenidas con aquellos de una gama de patrones preparadas en las mismas condiciones (coloración rosa)

3- Sensibilidad y Reproducibilidad

- El límite de las sensibilidades es de algunos ppm.
- La reproducibilidad es de más ó menos 12% entre 20 y 300 ppm.

4- Gama de los patrones

- a) Pipetear e introducir en una serie de 9 tubos de vidrio pyrex de 16 x 160, graduados hasta 10ml 0,0 - 0,10 - 0,20 - 0,30 - 0,40 - 0,60 - 0,80 - 1,20 - 1,60 - 2,00 - ml de una solución de estaño de Ug por ml; las que corresponden a 0,0 - 0,5 - 1,0 - 1,5 - 2,0 - 3,0 - 4,0 - 6,0 - 8,0 y 10 mg de estaño
- b) Agregar solución "Tampon" hasta completar a 10 ml.
- c) Agregar 1 ml de solución de galeína al 0,00% y agitar 30 segundos.
- d) Agregar 2 ml de cloroformo y agitar 30 segundos .
- e) Esperar 30 minutos.

Estos patrones se mantienen estables durante dos horas aproximadamente

SOLUCIONES Y REACTIVOS NECESARIOS

a) Solución Tampon

Pesar y disolver separadamente en tres recipientes conteniendo 100 cm³ de agua.

- 90,5 g de ácido monocloroacético
- 17,2 g de soda cáustica
- 25 g de clorhidrato de hidroxilamina

Verter lentamente enfriado la solución de soda sobre la de ácido monocloroacético; después de enfriado completamente agregar a ésta mezcla la solución de clorhidrato de hidroxilamina y completar con agua hasta 500 ml. El ph final es de 2,4.-

Esta solución debe conservarse al abrigo de la luz y en lugar fresco, pues es poco estable, debiendo renovarse su preparación por lo menos una vez por semana.-

b) Acido clorhídrico IN en el alcohol etílico al 50%

Diluir 45 ml de HCl concentrado en 250 ml de agua y completar hasta 500 ml con alcohol etílico puro.

c) Solución de Galeína

Pesar 10 mg de galeína y disolver en 100 ml de alcohol etílico absoluto calentando a una temperatura de 50°C.

Filtrar y completar hasta 200 ml con el mismo alcohol.

d) Solución patrón de Estaño

Disolver 0,190 g de cloruro estagnoso con 3 moléculas de agua puro para análisis, en 10 ml de HCl concentrado. Diluir a 20 ml con agua y agregar 0,5 g. de bromato de potasio. Calentar justo hasta la decoloración completa. Enfriar / completamente, transvasar a un matraz aforado a 100 ml y enrasar con agua. Esta solución contiene 1000 mg/ml y es estable.

En el momento de su empleo diluir 200 veces esta solución con HCl para obtener una solución que contiene 5 mg/ ml

NOTAS IMPORTANTES

- 1) Es necesario rehomogeneizar las muestras para tener una toma representativa.
- 2) La materia orgánica de los suelos interfiere, por lo tanto es necesario calcinarlas antes de sublimarlas con el yoduro de amonio.
- 3) El análisis es delicado, debe calentarse progresivamente, con el fin de no decomponer bruscamente el yoduro de amonio.
- 4) Un ligero entubamiento en la alícuotas dificulta la comparación de las coloraciones obtenidas.-

B- 4 DETERMINACION DE ARSENICO

(Método frío)

I.- INTRODUCCION

El método se basa en la reducción del As (III) a arsina (AsH_3) por la acción del hidrógeno nascente producido por la reacción del zinc en / una solución de ácido alcohólico diluido; la arsina gaseosa reacciona con el cloruro mercurico dando lugar a la formación de un compuesto amarillo a naranjado. Como este compuesto coloreado es fácilmente alterable, el color cambia; consecuentemente, manchas standards artificiales deben ser preparadas.

Para otros detalles consultar con Stanton Almond (1953 e)

II .- REACTIVOS

- 1.- Acido clorhídrico (d:1,19) p.a.
- 2.- Algodón impregnado en acetato de plomo; disolver 15g de acetato de plomo ($PbC_2H_3O_2$)₂·3H₂O en 100 ml de agua y 3 ml de ácido acético glacial. Sumergir el algodón en esta sal durante 15 minutos, dejarlos escurrir y secar a temperatura ambiental. Guardar el remanente de algodón en un frasco al abrigo de la luz.
- 3.- Solución de Cloruro estagnoso 10% disolver 10 g de ($SnCl_2 \cdot 2H_2O$) en 100 ml de ácido clorhídrico concentrado, agregar a una granalla de estaño metálico, transferir a una botellascerrada.
- 4.- Solución patrón de arsénico (1000 ug/ml) disolver 0,130 g. de trióxido de arsénico en 2 ml de Na (OH) 1 molar. Calentar, diluir con agua a 50 ml, hacer débilmente ácido por el agregado de 3 ml de HCl 1 molar y diluir a 100 ml. De esta solución preparar soluciones más diluidas si es necesario.
- 5.- Papel impregnado de bicloruro de mercurio; Disolver 25 g de $HgCl_2$ en 100 ml de alcohol. Colocar los discos de papel (S y S banda negra N°589) y remojarlos durante 1 hora. Escurrir y dejar secar al aire.

III /* MATERIALES Y EQUIPOS

- 1.- Tubos de ensayos para ataque, paredes gruesas, fondo plano, medida 11 x 180 mm.
- 2.- Aparato Gutzeit modificado de material plástico.
- 3.- Pipetas de 1 ml graduadas al 1/10, y de 1/100.
- 4.- Bureta de 50 ml al 1/10
Bureta de 25 ml al 1/10.

IV. PROCEDIMIENTO

- 1.- Pesar o medir 0,5 g de muestra, colocar un tubo de ensayos fondo plano, agregar 4 ml de agua, 3 ml de ácido clorhídrico concentrado, 0,5 ml de la solución de cloruro estagnoso y 2 ó 3 granallas de zinc.
- 2.- Tapar inmediatamente con el aparato Gutzeit que contiene inserto el disco de papel impregnado de bicloruro de mercurio.
- 3.- Dejar durante una hora ó hasta que no haya más reacción entre el zinc metálico y el ácido.
- 4.- Retirar el disco papel donde se ha producido la mancha.
- 5.- Comparar con la serie de colores standards artificiales.

NOTA: En caso de que la coloración sea demasiado intensa, deberá tomarse una cantidad menor de muestra.-

PRINCIPIO DE ESPECTROGRAFIA DE ABSORCION ATOMICA

Una solución salina se pulveriza sobre una llama, con esto se logra que los átomos estén liberados de sus enlaces químicos y en condiciones de absorber las radiaciones emitidas. Ese gas en estado atómico es atravesado por un haz luminoso de la misma longitud de onda que la del elemento a analizar. Los átomos están en el estado fundamental absorbente al pasar al estado excitado. / Una cierta parte de éste haz de luz es absorbido, de donde disminuye la intensidad del haz incidente. La ley de Lambert - Beer avéla este proceso de absorción. La concentración del elemento en la muestra es proporcional a la absorbancia.-

CONJUNTO DE ELEMENTOS QUE COMPONEN EL APARATO

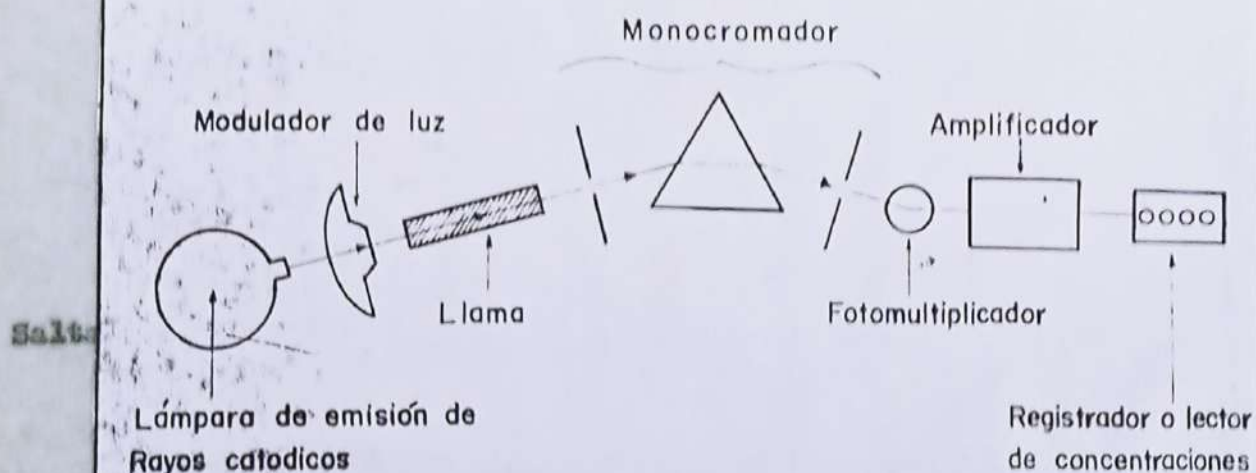
- Una fuente de emisión primaria (lámpara de cátodos huecos fabricada del mismo elemento que analiza)
- Una fuente de atomización (vaporizador)
- Una fuente de energía térmica (llama de acetileno ó óxido nítrico ó hidrógeno) etc.
- Un sistema dispersivo (monocromador ó reticular)
- Un receptor fotoeléctrico (fotomultiplicador) un amplificador
- Un aparato de medición (registrador ó lector de concentraciones.)

DETERMINACION DE COBRE, PLOMO, ZINC, NIQUEL, COBALTO Y PLATA

POR ABSORCION ATOMICA

C-1 La muestra se somete a una digestión en ácido nítrico al 25% durante una hora a la temperatura de ebullición de la mezcla. Se retira del calor y cuando está fría se la diluye con agua desmineralizada, se homogeniza y decantar hasta que el líquido esté completamente limpio. En este estado la muestra se encuentra en condiciones de ser analizada por cualquiera o todos los elementos mencionados.

ESQUEMA DE FUNCIONAMIENTO DE
APARATO DE ABSORCION ATOMICA



BIBLIOGRAFIA

LISTA DE TRABAJOS CITADOS EN EL TEXTO

- ANALYTICAL METHODS: Used in Geochemical Exploration by the U.S. Geological Survey - Bulletin N° 1152.-
- FRIGL FRITZ : Spot Tests In Inorganic Analysis- Elsevier Publishing Company - New York (1958)
- HANKES H. H. WEBB: Geochemistry In Mineral Exploration. Harper Row, Publishers, New York And Evanston Copyringth (c) 1962.
- MEMOIRE DU BUREAU DE RECHERCHES GEOLOGIQUES ET MINIERES N° 30 AÑO(1964)
- ROBINSON JAMES W: Atomic Absorption Spectroscopy- Edward Arnold(Publishers) Ltd, London (1966)
- SANDELL E. B.: "Colorimetric Determination of Traces of Metals" Interscience- Publishers, Inc, New York (1959)
- STANTON R. E.: Rapid Methods of Trace Analysis. Edward Arnold (Publishers) Ltd. London (1966)