



FACULTAD DE QUIMICA

CASILLA CORREO 1167  
MONTEVIDEO  
URUGUAY

Seccion Cristalofisica  
Seccion Espectroquimica  
1967

Determinacion de sodio, potasio y  
calcio en muestras de feldespatos  
del orden del miligramo.

- 1) Por espectrofotometria de llama.
- 2) Por espectrografia de arco.

German Krebs

**NOTA:**

*Esta es una reproducción de un documento cuyo registro fotográfico ha sido conservado por el autor. Se trata de un trabajo no publicado, parte de la línea de trabajos de la sección Química Cuántica y Espectroquímica de la Facultad de Química de la UdelaR y cuyo principal valor es como testimonio histórico de las actividades de la época en que fue realizado.*

Titulo: Determinación de sodio, potasio y calcio en muestras de feldespatos del orden del miligramo.

1) Por espectrofotometría de llama. 2) Por espectrografía de arco.

Tema: Espectrofotometría

Autor: Germán Krebs

Fecha: 1967

Nombre de archivo: 1967 Análisis espectroquímico Na K y Ca Germán Krebs.pdf

Buenos Aires, abril de 2021.

Germán Krebs

### RESUMEN

Con objeto de determinar cuantitativamente y en forma simultánea sodio, potasio y calcio, en muestras únicas de feldespatos, del orden del miligramo, se ponen en marcha dos técnicas.

Una de ellas utiliza espectrofotometría de llama y la otra espectrografía de arco.

La primera, de manipulación mas simple que la segunda, permite determinar los porcentajes en óxido con un error máximo del 25%, y un error promedial de 15%.

La segunda (con "standard interno" y "buffer espectrográfico") da un error máximo que oscila entre 30% y 40% según el elemento. El error promedial es del 20%.

Esta última, trabajando con triplicados (cuando se dispone de muestra suficiente) permite errores del orden del 6% al 10%.

En muestras de este orden (1 mg), en general, no se puede esperar mas que un semicuantitativo, pues aunque se buscan componentes mayores, dada la pequeñez de la muestra, el problema equivale a una determinación de trazas. Esto hace que los resultados obtenidos se puedan considerar aceptables, si no se dispone de medios técnicos mas adecuados.



# I) DETERMINACION POR ESPECTROFOTOMETRIA DE LLAMA

## Fundamento de la técnica

En feldespatos, luego de un ataque  $\text{HF}/\text{HClO}_4$ , tendremos una solución conteniendo Na, K, Ca y Al (como cationes) y aniones (el Si se eliminó en el ataque).

Para soluciones con menos de aproximadamente 100 ppm de Na, K y Ca, prácticamente no hay interferencia mutua (1).

La interferencia de los aniones presentes no molestará dado el bajo rango de concentraciones (2).

En cambio el Al deprime seriamente la emisión del Ca (3).

Como los feldespatos aparecen principalmente en dos series, sódico-cálcica y sódico-potasica, se hicieron escalas con "standard" sintéticos, que contuvieran Na, K, Ca y Al en las relaciones teóricas en que aparecen en los feldespatos naturales.

De esta forma la interferencia del Al sería aproximadamente semejante en los "standard" sintéticos y en las muestras naturales.

(No se puede usar un "buffer de radiación" de Al, ya que este llega a deprimir totalmente el Ca (3)).

Se usan las siguientes soluciones:

Para feldespato potásico (K O. Al 0.6 SiO):  $3 \times 10^{-3} \text{M}$  de  $\text{Na}^+$  y  $\text{Al}^{+++}$

Para feldespato sódico (Na O. Al 0.6 SiO):  $3 \times 10^{-3} \text{M}$  de  $\text{Na}^+$  y  $\text{Al}^{+++}$

Para feldespato cálcico (CaO. Al 0.2 SiO):  $3 \times 10^{-3} \text{M}$  de  $\text{Ca}^{++}$  y  $6 \times 10^{-3} \text{M}$  de  $\text{Al}^{+++}$

Los puntos intermedios de las escalas se obtienen mezclando las soluciones en proporciones adecuadas.

Parte Experimental

"Standard" sintéticos:

solución(a): 176 mg de NaCl y 81 mg de Al se disuelven en 5ml de agua destilada con 3.3 ml de HCl fumante. Enrasar a 1 litro.

solución(b): idem. que (a) con 224 mg de KCl en lugar del NaCl.

solución(c): 100 mg de  $\text{CaCO}_3$  se disuelven en la cantidad necesaria de HCl diluido. 162 mg de Al se disuelven en 5 ml de agua con 5 ml de HCl fumante. Luego se unen y se enrasa a 1 litro.

Los puntos intermedios se obtienen mezclando en las siguientes proporciones:

ml de (a)	ml de (b)	ml de (c)	$\text{Na}_2\text{O}$ ppm	$\text{K}_2\text{O}$ ppm	CaO ppm
200	0	0	93	0	0
150	50	0	70	35	0
100	100	0	47	71	0
50	150	0	23	106	0
0	200	0	0	141	0
150	0	50	70	0	42
100	0	100	47	0	84
50	0	150	23	0	126
0	0	200	0	0	168



Técnica espectrofotométrica (medidas):

Se trabajó en el espectrofotometro Beckman DU, con dispositivo de llama, en las siguientes condiciones:

Presión de oxígeno: 16 psi

Presión de acetileno: 4 psi

Se uso fotomultiplicador.

	Na	K	Ca
longitud de onda, milimicras	589	767	554
rendija, milímetros	0.065	0.20	0.065
sensibilidad	1	1	1
resistencia del fototubo	2	2	2
sensibilidad fotomultiplicador	1	4	4

Los resultados obtenidos con los "standard" descriptos estan dados en forma de curvas de trabajo.

Para ver si la técnica servía se hicieron ataques de muestras de feldespatos (previamente analizados por tecnicas de rutina)\* de aproximadamente 1 mg con la siguiente técnica:

En un crisol de platino pesar la muestra a la centésima de mg. Agregar 2 gotas de agua, 1 gota de  $\text{HClO}_4$  conc. y 2 gotas de HF conc..Llevar lentamente a sequedad.Agregar 2 gotas de HF.Llevar a sequedad.Agregar 1 gota de  $\text{HClO}_4$ .Llevar a sequedad. Tomar el residuo con 0.5 ml de HCl de 2.5% y 2.5 ml de agua.

Medir a la llama y hacer cálculos.

\* Con un ataque HF/ $\text{HClO}_4$  (4). El "standard" para Ca era un vidrio obtenido fundiendo a  $1500^\circ\text{C}$  alúmina, cuarzo y óxido de calcio en la relacion teórica de un feldespato cálcico.

Se probaron cuatro muestras. Se calculó el porcentaje de acuerdo a los resultados espectrofotométricos (óxido% =  $\frac{Vx(\text{ppm})}{10xM}$  ).

V, volumen de enrase para la muestra (3 ml en nuestro caso) ml.

M, peso de toma, mg.

(ppm) lectura en la curva de trabajo.

Se obtuvo:

muestra	Na <sub>2</sub> O %		K <sub>2</sub> O %		CaO %	
	real	hallado	real	hallado	real	hallado
1	3.7	3.0	9.4	9.1	1	0
2	10.4	8.5	1.0	0.3	1	0
3	1.1	0.8	16	18	0	0
4	0	0	0	0	20.2	25

Errores:

Para valores de mas de 1% en óxido el error es menor que 25%. El error promedio es de un 15%.



## II) DETERMINACION POR ESPECTROGRAFIA DE ARCO

### Fundamento de la técnica

Los principales problemas que se plantean son:

- a) Tamaño pequeño de la muestra.
- b) Determinación simultanea de Na, K y Ca.
- c) Eliminación de la interferencia de las bandas de cianógeno.

Se tomó como punto de partida el trabajo de Kvalheim (5) que analiza muestras mayores, utilizando Sr como "standard interno".

El problema de la interferencia del cianógeno se puede encarar de dos maneras (6):

- 1) Utilizar una atmósfera libre de nitrógeno.
- 2) Regular las condiciones de descarga con un "buffer espectrográfico" alcalino.

Después de un intento de utilizar atmósfera de  $\text{CO}_2$ , que resultó muy engorroso, se optó por el segundo método. Se usó un "buffer" de  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  (7), ya que se debía determinar Na y K.

En ensayos previos (sobre película) se halló que una proporción adecuada era:

feldespatos + grafito +  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  +  $\text{SrCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$

en relación 1:2:2:2

Para construir las escalas se utilizaron los mismos feldespatos usados para verificar el método espectrofotométrico.

Se halló que el "buffer" disminuía la interferencia de las bandas de cianógeno durante los primeros 30 segundos de la descarga.

Limitándose a ese tiempo se encontró que la rendija óptima era de 0.010 mm, y la intensidad de corriente 8 amperios.



En los primeros intentos se halló que la intensidad de emisión no guardaba relación con la concentración de elemento en la muestra. Se atribuyó esto a que, siendo diferentes las volatilidades de los elementos (8), el desenfoque al azar que se produce en la imagen del arco sobre la rendija, influía de distinta manera si se producía al principio o al final de la descarga.

(En exposiciones mayores, como las que se utilizan habitualmente en análisis cuantitativo espectrográfico, este efecto se promedia).

Se busco, por lo tanto, estabilizar la imagen del arco. Esto se consiguió con un electrodo superior en punta y un electrodo inferior recortado.

Para K y Ca hubo necesidad de filtrar la radiación en los puntos de alta concentración.

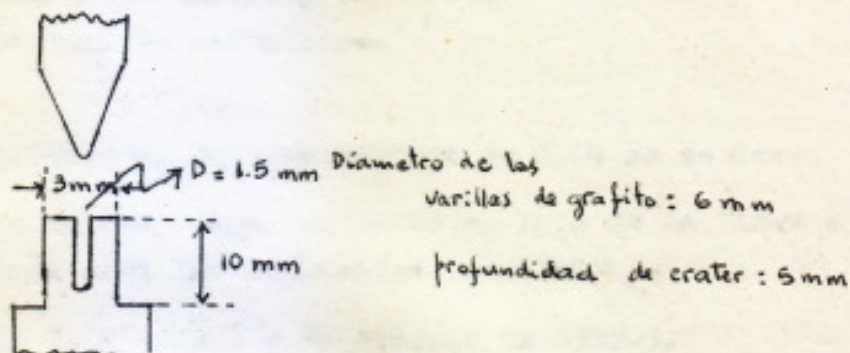
Las muestras, luego de colocadas en los electrodos se secaron a 80-100°C en una estufa durante media hora, esto elimina el agua de la muestra, evitando probable pérdida de muestra por vaporización instantanea al efectuar la descarga.



### Parte Experimental

Dado que se trabajó con "standard interno" se hizo la curva característica de la emulsión de las placas utilizadas (Ilford N 50) por el método del filtro de varias etapas (9).

Los electrodos utilizados (grafito) se detallan en el diagrama:



La muestra, pesada a la centésima de miligramo se mezcla en mortero (ágata o acero) con 6 partes en peso de la mezcla "buffer-grafito-standard") y se coloca en el cráter del electrodo.

La mezcla "buffer-grafito-standard" contiene grafito,  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  y  $\text{SrCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  en relación 1:1:1.

Los electrodos cargados se secan a  $80-100^\circ\text{C}$  en una estufa durante media hora.

Luego se realiza la descarga en las siguientes condiciones:

(Se utilizó el espectrógrafo Hilger con ópticas de cuarzo).

rendija	0.010 mm
rango longitud de onda	2850-5200 angstrom
distancia entre electrodos	5 mm
iluminación	concentrada
tiempo de descarga	30 segundos
intensidad de corriente	8 amperios

Usar filtro de una etapa.

Proceso fotográfico:

Revelado: revelador ID 2 diluido 1:5, 4 minutos a 20°C, en tanque agitado.

Pasar por solución de paro(acido acético diluido).

Fijado: fijador durante 10 minutos, en cubeta.

Se lavan las placas durante media hora.

Medidas:

En el densitómetro, con una rendija de 0.09 mm se leen:

El fondo en zona no impresionada, el fondo al lado de la línea y el máximo de la línea para las siguientes longitudes de onda:

Na 3302.3 y Sr 3301.7; K 4044.1 y Sr 4161.8; Ca 4302.5.

Calcular las densidades ópticas correspondientes a cada lectura. En la curva característica se obtiene la intensidad de emisión correspondiente.

Con estas intensidades se pueden hallar las concentraciones en las curvas de trabajo.

Errores: máximos 30% para Na y K , 40% para Ca.  
promedio 20%.

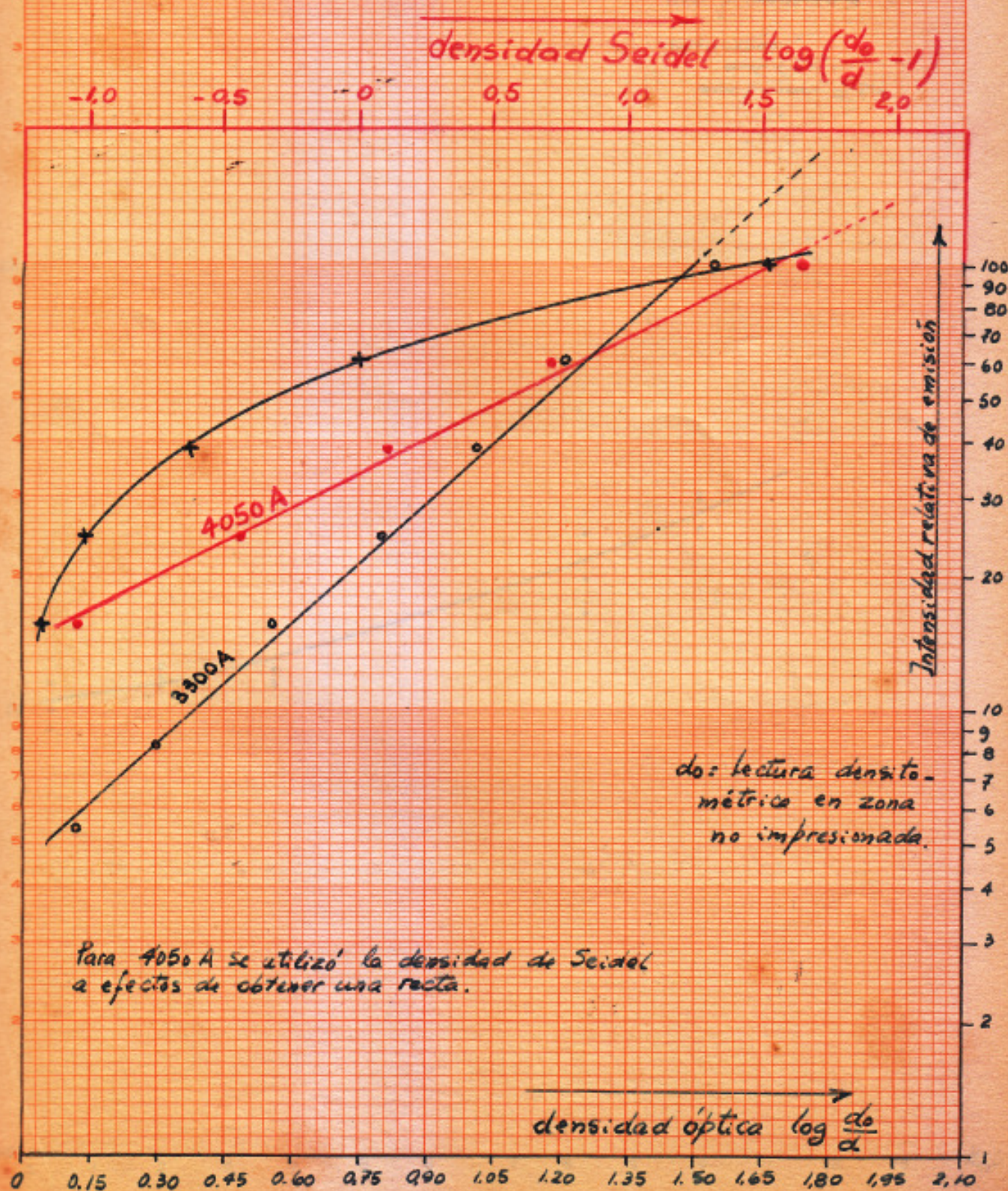
triplicados 6-10%

Estos errores son para porcentajes de mas del 1% en óxido.



# CURVAS CARACTERISTICAS de la emulsión de placas Ilford N50

Determinadas con filtro  
de varias etapas.





$I_{Na} 3302.3$   
 $I_{Sr} 3301.7$

# $Na_2O$ en FELDESPATOS

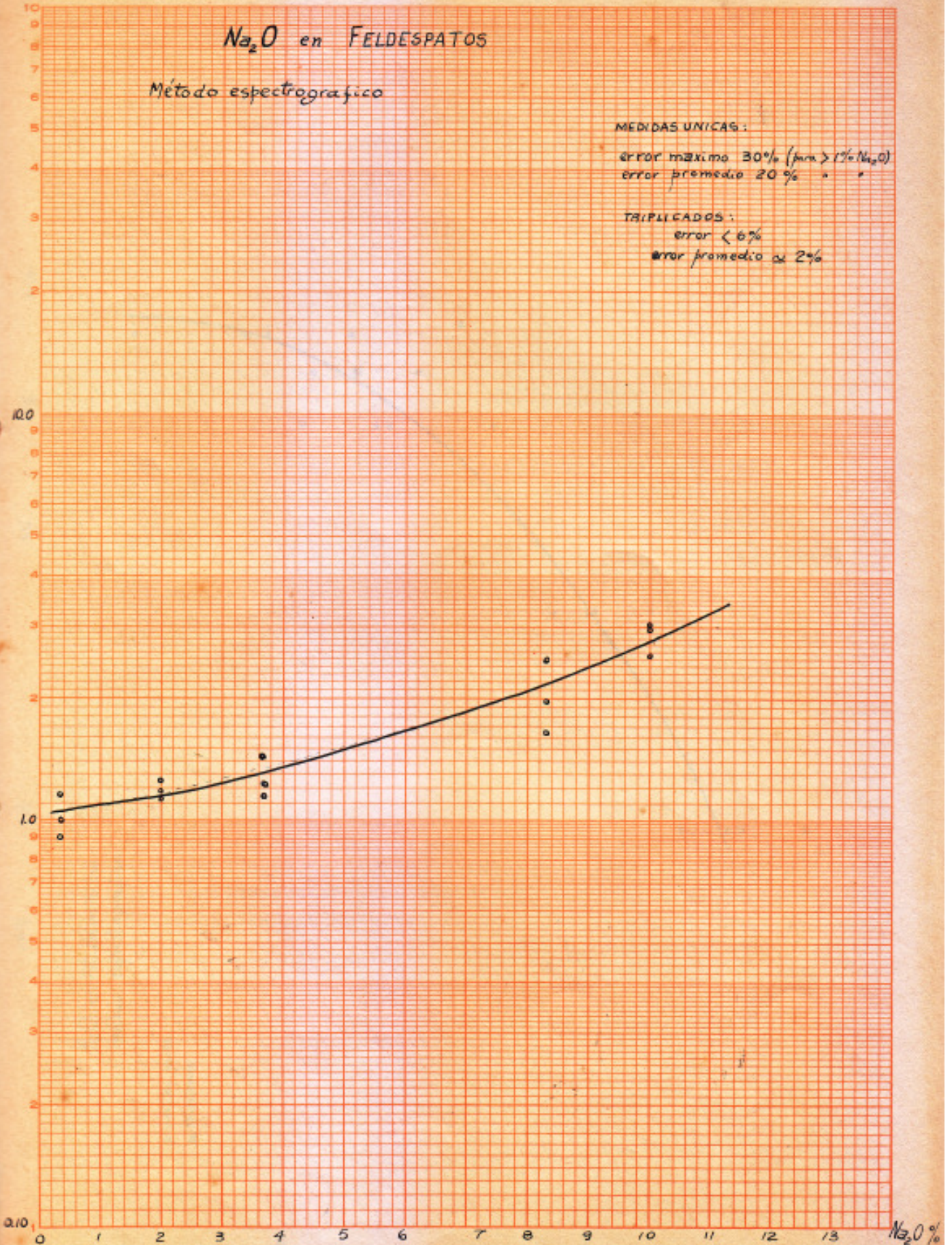
Método espectrografico

MEDIDAS UNICAS:

error máximo 30% (para  $> 1\% Na_2O$ )  
error promedio 20% " "

TRIPLICADOS:

error  $< 6\%$   
error promedio de 2%





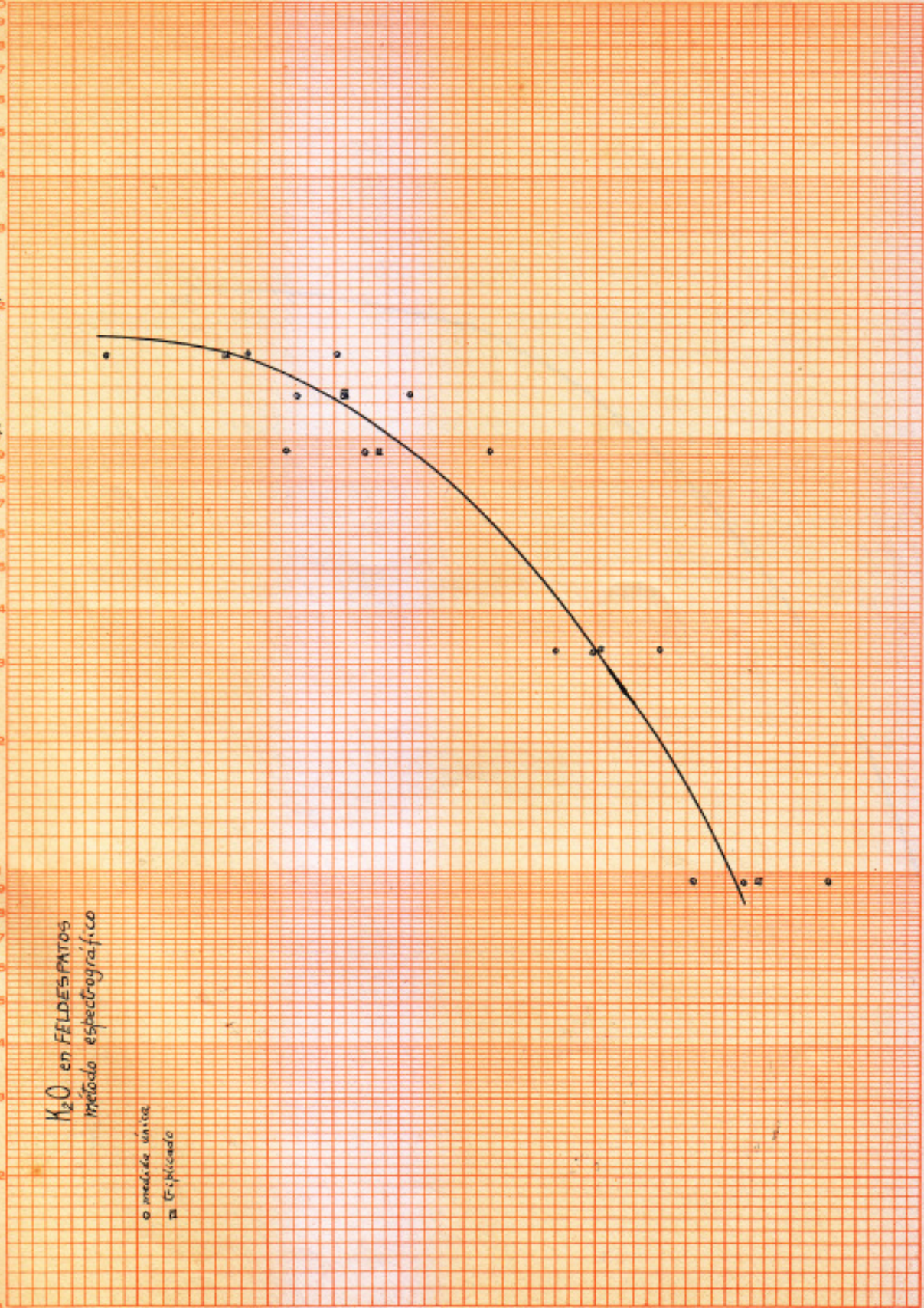
I H 4044  
log I Sr 4161

0.40 0.50 0.60 0.70 0.80 0.90 1.00 1.10 1.20 1.30 1.40 1.50 1.60 1.70 1.80 1.90 2.00 2.10 2.20 2.30 2.40 2.50 2.60 2.70 2.80 2.90 3.00 3.10 3.20 3.30 3.40 3.50 3.60 3.70 3.80 3.90 4.00 4.10 4.20 4.30 4.40 4.50 4.60 4.70 4.80 4.90 5.00 5.10 5.20 5.30 5.40 5.50 5.60 5.70 5.80 5.90 6.00 6.10 6.20 6.30 6.40 6.50 6.60 6.70 6.80 6.90 7.00 7.10 7.20 7.30 7.40 7.50 7.60 7.70 7.80 7.90 8.00 8.10 8.20 8.30 8.40 8.50 8.60 8.70 8.80 8.90 9.00 9.10 9.20 9.30 9.40 9.50 9.60 9.70 9.80 9.90 10.00

K<sub>2</sub>O en FELDESPATOS  
Método espectrográfico

○ medida única  
□ triplicado

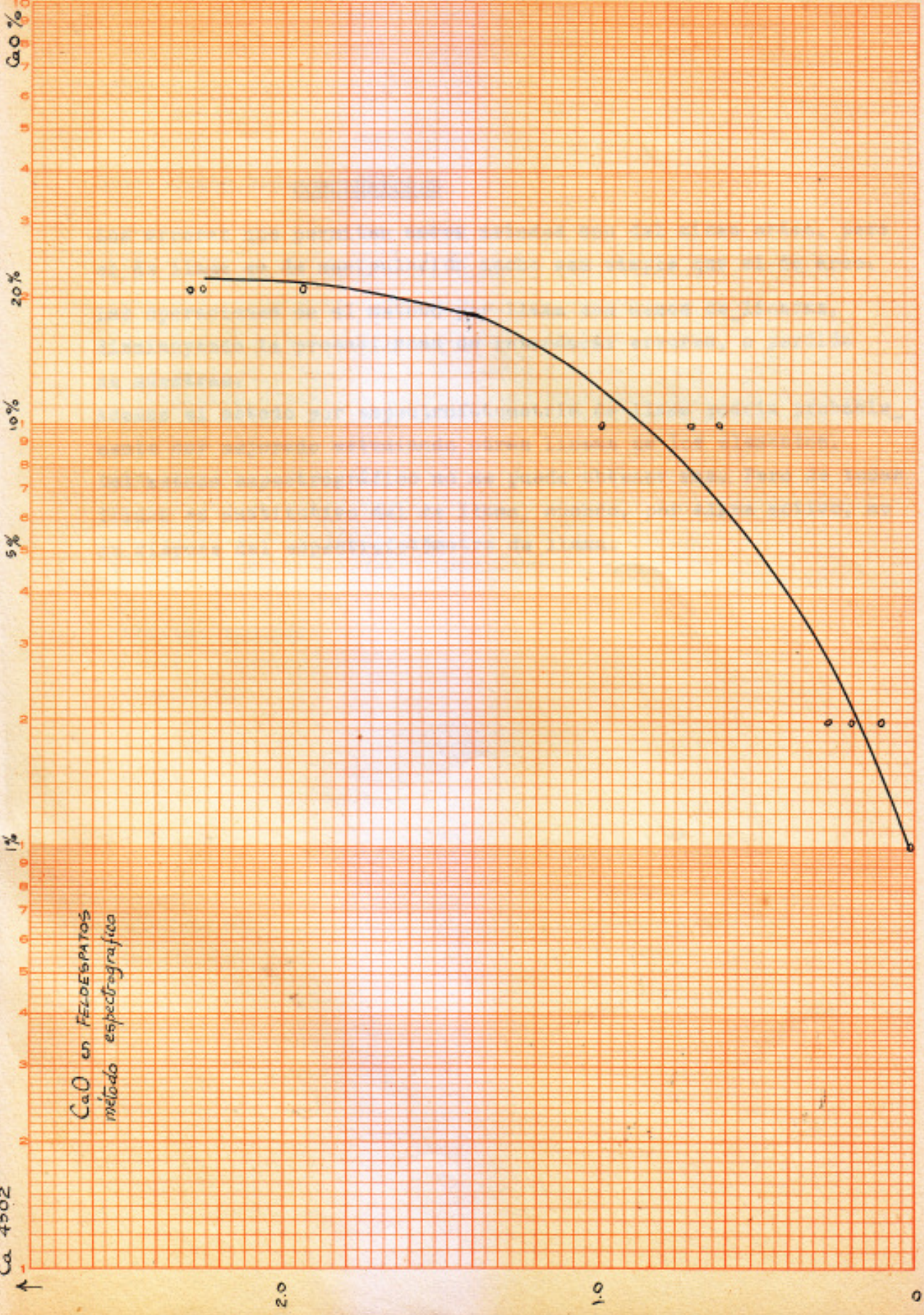
0.5% 1% 5% 10% 20% K<sub>2</sub>O %



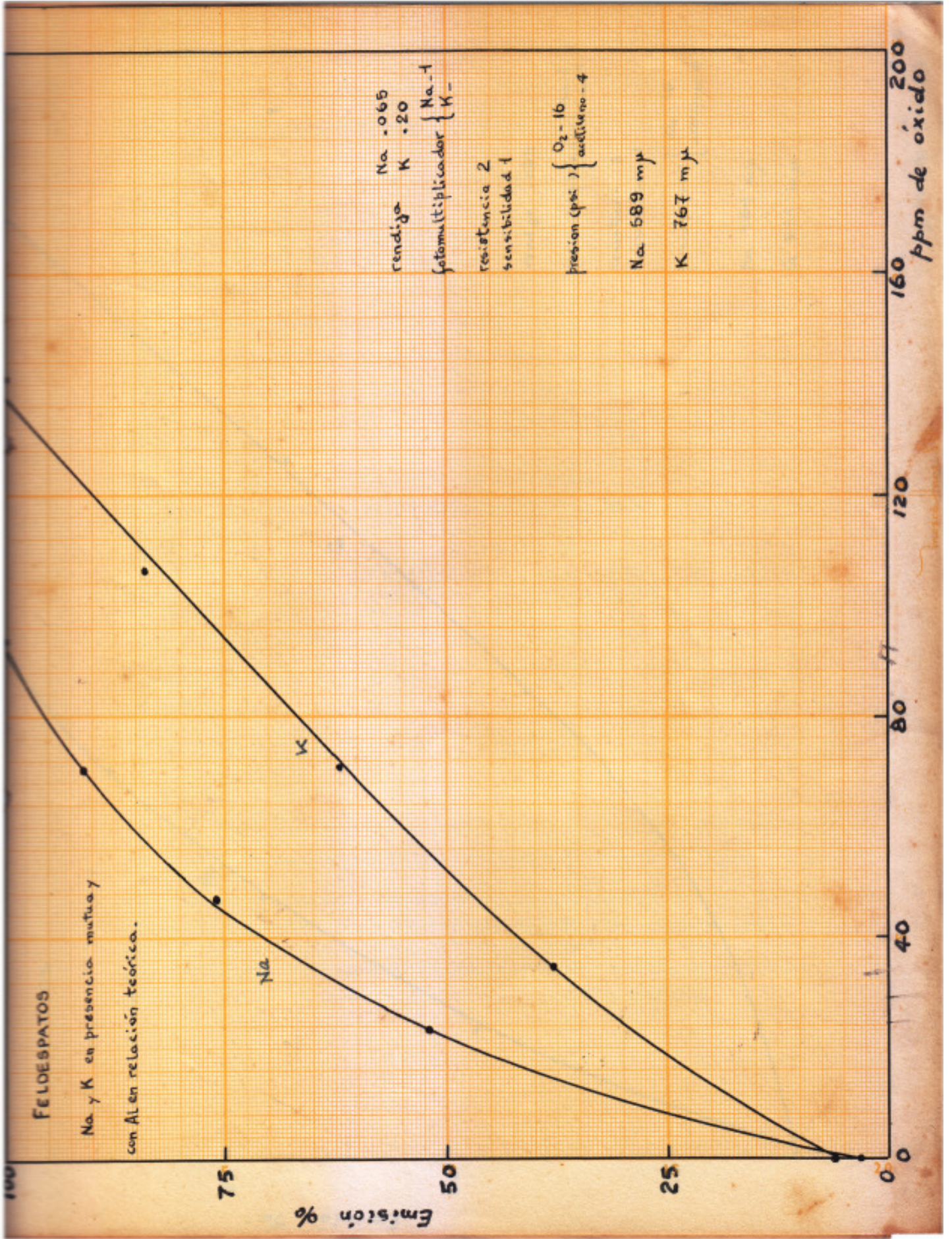


Densidad de la línea  
Ca 4502

CaO en FELDSPATOS  
método espectrografico









### CONCLUSIONES

Los errores que permiten ambos metodos son del mismo orden, pero el de llama es de manipulación mucho mas simple que el de arco.

Las operaciones en el metodo por llama son menos de\_licadas, disminuyendo la probabilidad de introducir errores, o perdida de muestras.

Ademas el método por espectrofotometria de llama podria probable\_mente ser mejorado estudiando otras lineas de los elementos.

Del metodo espectrográfico no se puede obtener mas. Pero de todas formas es sustitutivo del de llama, cuando, por algun motivo, no se dispone del espectrofotómetro de llama.



REFERENCIAS BIBLIOGRAFICAS

- (1) P.W. West, P. Folse y D. Montgomery, Anal. Chem. 22(5) (1950)
- (2) T.C. Rains, H.E. Zittel y M. Ferguson, Talanta 10, 367(1963)
- (3) R.E. Mosher, E.J. Bird y A.J. Boyle, Anal. Chem. 22(5) (1950)
- (4) H. Grillot, J. Beguinot, M. Boucetta, C. Rouquette y A. Sima,  
"Methodes d'analyse quantitative appliquees aux roches et aux  
prelevements de la prospection geochimique", Ed. Technip,  
Paris (1964), pg. 29.
- (5) A. Kvalheim, J. of the Opt. Soc. of Am. 47(7) 585(1947)
- (6) L.H. Ahrens y S.R. Taylor, "Spectrochemical Analysis", Addison-  
Wesley Pub. Co. Inc. (1961), pgs. 174-75.
- (7) R.G. Keenan y C.E. White, Anal. Chem. 25, 897(1953)
- (8) Idem. (6), pg. 58-59.
- (9) Idem. (6), pg.