

PREMIO DE PERIODISMO

"SANTA BARBARA"

CONVOCATORIA PARA 1969

El INSTITUTO GEOLOGICO Y MINERO DE ESPAÑA convoca el premio "SANTA BARBARA" para 1969, con el objeto de galardonar a los escritores y periodistas que mejor hayan divulgado y valorado en la prensa, radio y televisión, de lengua española, la importancia que el conocimiento de la Geología tiene para el desarrollo económico de los países.

El premio estará dotado con 100.000 pesetas.

Para optar al premio se precisa que el trabajo se haya publicado, radiado o televisado, durante el año en curso.

Quedan excluidas entre las revistas, aquellas que sean técnicas y entre los autores quienes pertenezcan al IGME.

Los aspirantes al premio deberán presentar por triplicado el correspondiente artículo, impreso, en cinta grabada o en película cinematográfica, en el Departamento de Publicaciones e Información del Instituto Geológico y Minero de España, antes del 31 de enero de 1970.

La decisión del Jurado es inapelable, pudiendo declarar desierto el premio, y sus decisiones se dan por aceptadas por cuantos se presenten al concurso.

El fallo tendrá lugar dentro del mes de febrero de 1970.

Ríos Rosas, 23

MADRID - 3



EMPRESA NACIONAL "ADARO"

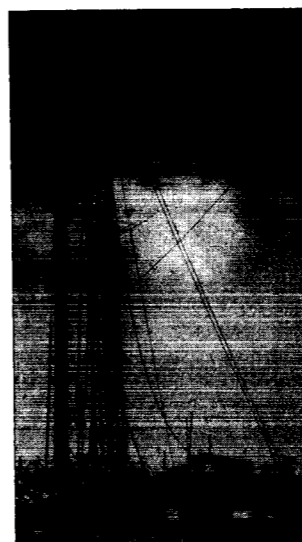
DE INVESTIGACIONES MINERAS S.A.

ESTUDIOS GEOLOGICOS

INVESTIGACION DE CRIADEROS MINERALES

SONDEOS HASTA DE 4.500 MTS. DE PROFUNDIDAD

LABORATORIOS DE PETROGRAFIA, METALOGENIA,
MICROPALEONTOLOGIA, QUIMICO, TESTIGOS,
LODOS, CEMENTOS, PREPARACION MECANICA
DE LAS MENAS.



DOMICILIO SOCIAL.— SERRANO Nº 116, MADRID (6). TELEFONO 2-61-79-02

OFICINAS Y LABORATORIOS.— K.12 CARRETERA DE ANDALUCIA.
TELEFONOS 2-37-17-00, 1-2

INSTITUTO GEOLOGICO y MINERO

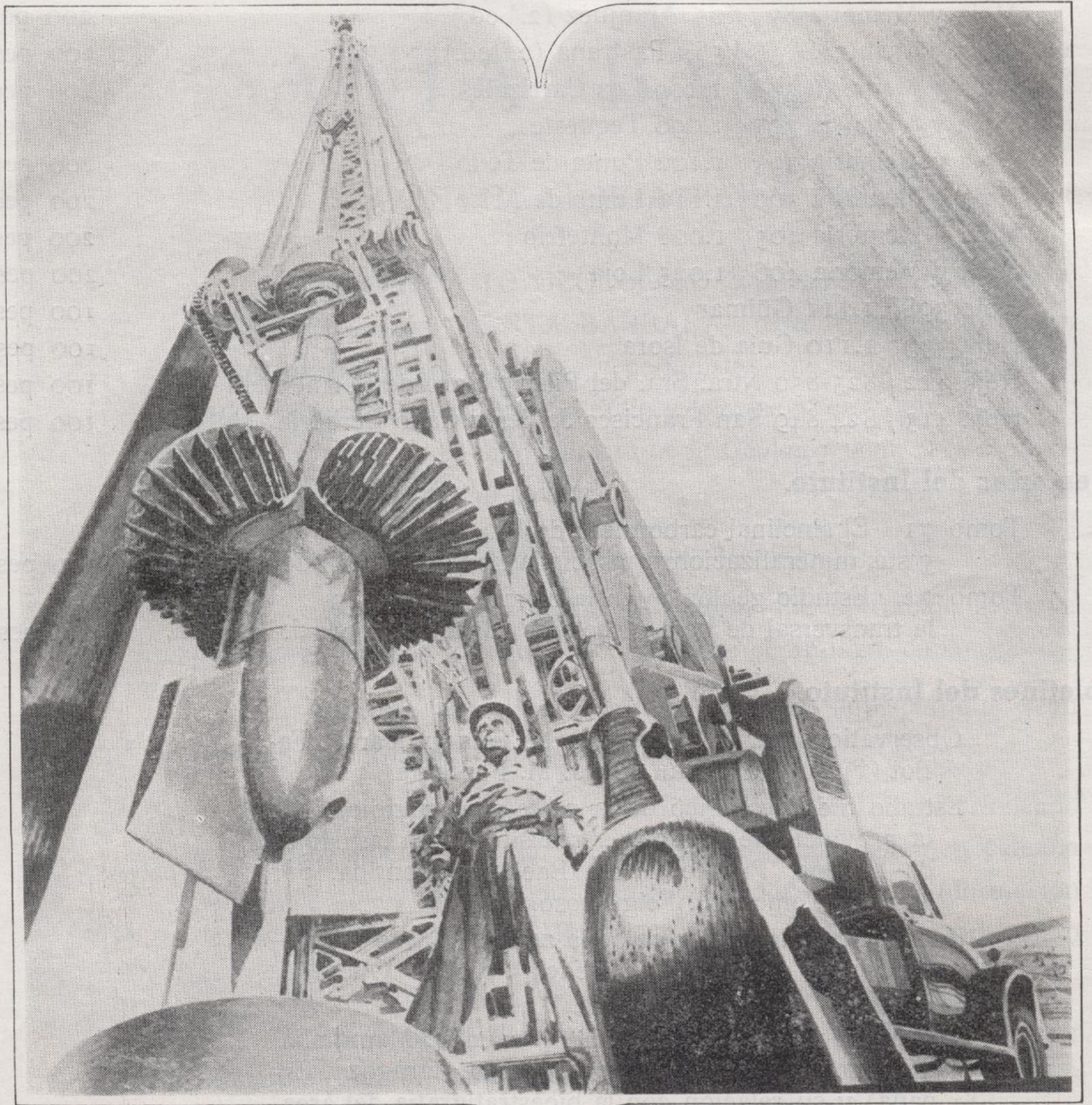


Ríos Rosas, 23

Teléfono 253 46 05

MADRID - 3

Vegarada...
y brotó el agua con fuerza!
¡con potencia!



potente maquinaria
en
manos expertas.

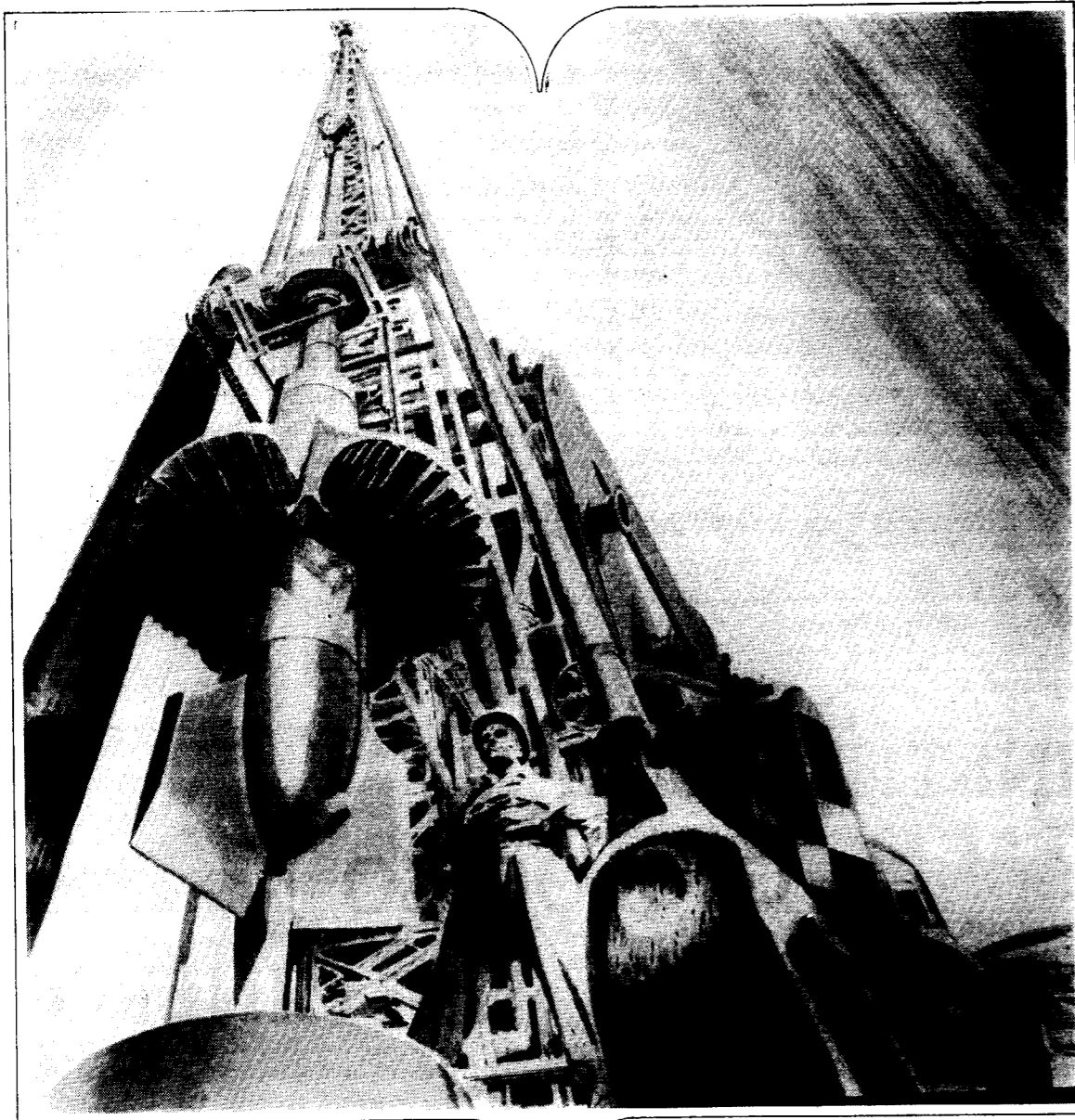


Vegarada
perforaciones

parque de las naciones • c/ guzmán el bueno, 121
tel. 2534200 • madrid - 3.

CON LA EXPERIENCIA DE MAS DE 250.000 METROS PERFORADOS

Vegarada...
y brotó el agua con fuerza!
¡con potencia!



potente maquinaria
 en
 manos expertas.



Vegarada
 perforaciones

parque de las naciones • c. guzmán el bueno, 121
 tel. 2534200 • madrid - 3.

TOMO LXXX

Fascículo V

SEPTIEMBRE-OCTUBRE 1969

revista bimestral de geología económica, industrias extractivas y de su beneficio - fundada en 1874 - 4.^a s

boletín geológico y minero

INDICE

COMISION DE REDACCION

- ALMELA SAMPER, Antonio.**
 Escuela Técnica Superior de Ingenieros de Minas. Madrid.
- ALVARADO ARRILLAGA, Manuel María.**
 Instituto Geológico y Minero de España (Geología).
- ARANGUREN SABAS, Félix.**
 Servicios Generales. Ministerio de Industria.
- BERTRAND Y BERTRAND, Carlos.**
 Escuela Técnica Superior de Ingenieros de Minas. Oviedo.
- BONED SOPENA, José Antonio.**
 Centro Nacional de Investigaciones Metalúrgicas. Madrid.
- CANTOS FIGUEROLA, José.**
 Instituto Geológico y Minero de España.
- CRUSAFONT PAIRO, Miguel.**
 Facultad de Ciencias de Barcelona.
- DOETSCH SUNDHEIM, Jorge.**
 Instituto Geológico y Minero de España (Minería).
- FONTBOTE, José María.**
 Facultad de Ciencias de Granada.
- FUSTER CASAS, José María.**
 Instituto "Lucas Mallada", de Investigaciones Geológicas.
- GALVEZ CAÑERO, Augusto de.**
 Instituto Geológico y Minero de España (Aguas)
- GOMEZ ANGULO, Juan Antonio.**
 Instituto Geológico y Minero de España.
- GOMEZ DE PABLOS, Manuel.**
 Servicio Geológico de Obras Públicas. Madrid.
- HERNANDEZ-PACHECO, Francisco.**
 Museo Nacional de Ciencias Naturales.
- LOPEZ DE AZCONA, Juan Manuel.**
 Comisión Nacional de Geología.
- MELENDEZ Y MELENDEZ, Bermudo.**
 Universidad de Madrid.
- MINGARRO MARTIN, Francisco.**
 Facultad de Ciencias de Madrid.
- MURCIA VIUDAS, Andrés.**
 Instituto Nacional de Colonización.
- ORTI SERRANO, Carlos.**
 Consejo de Minería y Metalurgia.
- PARGA PONDAL, Isidro.**
 Laboratorio Geológico de Lage. Coruña.
- PINTADO FE, Francisco.**
 Instituto Nacional del Carbón. Oviedo.
- RIBA ANDERIU, Oriol.**
 Universidad de Zaragoza.
- RIOS GARCIA, José María.**
 Escuela Técnica Superior de Ingenieros de Minas. Madrid.
- SAENZ GARCIA, Clemente.**
 Escuela Técnica Superior de Ingenieros de Caminos. Madrid.
- SOLE SABARIS, Luis.**
 Instituto Nacional de Geología. Barcelona.
- VIRGILI RODON, Carmina.**
 Facultad de Ciencias de Madrid

REDACTOR JEFE

J. M. LOPEZ DE AZCONA

PÁGINAS

J. M. LÓPEZ DE AZCONA: Los temas fundamentales del XV C. S. I. ...	391
M. ROUBAULT: Le dosage des éléments de traces dans les roches et les minéraux par les méthodes spectroscopiques ...	394
R. L. MITCHELL: Trends in applied geochemical and biogeochemical analysis ...	395
J. RAMÍREZ: Requerimientos instrumentales y químico-analíticos en las aplicaciones de la fotometría de llama por absorción atómica en problemas geoquímicos.	402
L. H. AHRENS and H. VON MICHAELIS: The role of optical spectrochemical and X-ray fluorescence methods in the study of the composition of meteorites...	420
A. H. GILLIESON: Infrared spectroscopy of some sulphide minerals...	429
I. SZOPEPROWSKA-MAMOZAROZYK: Le methode spectrale de la détermination des rares éléments dans la chromatographie des bitumines ...	436
P. W. J. M. BOUMANS and F. J. M. J. MAESSEN: Optimum condition for trace analysis of geological materials using a fusion technique in combination with a gas-stabilized d. c. arc ...	437
M. KOCA: Determinación de macroconstituyentes en minerales de uranio mediante espectroscopia de lectura directa ...	445
R. O. SCOTT, J. C. BURRIDGE and R. L. MITCHELL: Geochemical analysis with a multi-channel direct reader employing direct current arc excitation ...	446
A. PETHO: Determination of trace elements in rocks by spectrograph ...	452
M. PISARČIK y D. GRMAN: Anwendung de infraroter Spektroskopie zur Erosterung des Mechanismus der Aktivierung der Montmorillonite...	457
A. STRASHEIM and M. P. BRANDT: A comparison of X-ray fluorescence with direct electron excitation techniques for the analysis of silicate rocks ...	462
P. ZENTAI: Some properties of the spectrochemical data and their utilization for geochemical purposes ...	463
J. P. WILLIS: The importance of X-ray fluorescence spectrometry as an analytical tool for the geochemist ...	464
M. PINTA and C. RIANDEY: Les effets de matrice et leur correction dans le dosage des traces par absorption atomique ...	465
R. BUIJLE und F. J. HAFTKA: Spurenanalyse von Edelmetallen in Wasser mittels selektiver Ionenaustauscher und Emissionsspektrographie ...	475
J. PERMAN y E. PERMAN: Spektrographische Bestimmung der Metallspuren in der Atmosphäre ...	476
N. NIKOLOV, A. P. PETKOV, G. DIMITROV and D. DIMOV: Laser microspectral investigation of meteorites ...	485
L. GEORGIEVA and A. PETRAKIEV: Microspectrochemical analysis of minerals with a neodymium laser ...	491
F. BURRIEL MARTI y C. ALVAREZ HERRERO: Influencia de determinadas sustancias en el análisis espectroquímico de boro en agua ...	496
C. ALVAREZ, J. R. GALVÁN, J. J. ALONSO y F. BURRIEL: Estudio espectroquímico de elementos traza en yesos de la cubeta del Tajo...	501
I. SZCZEPKOWSKA-MAMCZARZYK: Matière organique dans les roches cuprifères de Basse Silésie (Pologne) ...	516
Información ...	521

EDITADA POR EL

INSTITUTO GEOLOGICO Y MINERO DE ESPAÑA

Ríos Rosas, 23. MADRID-3 (ESPAÑA)

El Instituto Geológico y Minero de España
hace presente que las opiniones y hechos
consignados en sus publicaciones son de la
exclusiva responsabilidad de los autores
de los trabajos.

Los derechos de propiedad de los trabajos
publicados en esta obra fueron cedidos por
los autores al Instituto Geológico y Minero de
España.

Queda hecho el depósito que marca la Ley.

EXPLICACION DE LA PORTADA

Vista del conjunto del grupo de industrias mineraloquímicas de la Sociedad
Anónima «Cros», en San Jerónimo (Sevilla)

Depósito Legal M. 8.279.-1958

TALLERES GRÁFICOS VDA. DE C. BERMEJO.—J. GARCÍA MORATO, 122, TELÉFONO 233 06 19.—MADRID

Los temas fundamentales del XV C. S. I.

por J. M. LOPEZ DE AZCONA (*)

INTRODUCCIÓN

Grande fue la satisfacción que tuvimos los espectroscopistas españoles, al acordarse en Exeter, con ocasión del XII C. S. I., la celebración en España del XV C. S. I., que hoy se inaugura, y mayor todavía al tener el gusto de daros la bienvenida y conocer por los resúmenes de las comunicaciones que habéis remitido, el número y calidad elevada de vuestras aportaciones.

En el tomo de bibliografía espectroquímica que os hemos entregado, con 463 citas, habréis apreciado, que España al incorporarse en 1862 al análisis espectroquímico descubierto en 1860, fue uno de los primeros países que colaboraron en la difusión industrial de esta nueva técnica, principalmente en su aspecto geoquímico, desde el punto de vista de la composición de los minerales y de las aguas minero-medicinales.

En la mencionada bibliografía, no están incluidas las citas correspondientes a los trabajos de estructura atómica cortical, pero cupo la honra a España, de que uno de sus más eminentes científicos descubriese los multipletes que son su base. Tampoco se incluyen en la bibliografía los trabajos de estructura molecular, campo en el que también se alcanzó un destacado nivel.

Vamos a exponeros nuestros puntos de vista al seleccionar los temas fundamentales del XV C. S. I.

1. AUMENTO DE LA SENSIBILIDAD Y DEL CAMPO ESPECTRAL DE LAS EMULSIONES FOTOGRAFICAS

Una realidad observada en los últimos C. S. I., es la disminución continua de las comunicaciones referentes a la utilización con fines espectroquímicos de las emulsiones fotográficas. Los analistas se han rendido ante su poca sensibilidad, el empleo

de un tiempo supletorio en el revelado, y en la medida de la densidad de las emulsiones fotográficas, la variación del tipo de la emulsión más adecuada con la longitud de onda, sin disponer en muchos casos de una que cubra toda la zona espectral de trabajo.

Nuestro objetivo fue impulsar la posibilidad de disponer de emulsiones apropiadas para analizar los elementos, principalmente los no metálicos, con líneas analíticas fuera del campo normal de las emulsiones actuales.

Nuestra llamada fue atendida, como lo apreciaréis por las comunicaciones anunciadas y aceptadas para el XV C. S. I.

2. APLICACIONES GEOQUÍMICAS Y COSMOQUÍMICAS DEL ANÁLISIS ESPECTROQUÍMICO

Cuando teníamos que fijar los temas preferentes para este XV C. S. I., se estaba preparando en España el Segundo Plan de Desarrollo Económico y Social, y en él se proyectaba dar un impulso fundamental a la investigación de nuevas riquezas mineras, con el cambio de la clásica explotación de yacimientos ricos, por la de yacimientos pobres, pero con reservas elevadas. Un programa de este tipo no lo puede concebir un investigador sin un mapa geoquímico nacional y sin una cateadura geoquímica minuciosa. Su técnica analítica más adecuada, como lo sabéis muy bien, es la espectroquímica.

El problema que nos presenta el geoquímico es sumamente difícil, por tener que analizarse cantidades inmensas de muestras, con una amplísima gama de variación en la composición, con muchos elementos en concentraciones del orden de trazas 10^{-6} a 10^{-8} , cercanas al límite de sensibilidad, y otros muy abundantes pero circunstancialmente contenidos también en el orden de trazas. Las muestras corresponden a las rocas, a las aguas, a los suelos agrícolas y a las plantas en ellos desarrolladas.

(*) Presidente del XV C. S. I.

En estos análisis no debemos dejar elementos sin identificar y valorar, por servirnos en muchos casos, como en los ríos debido a los fenómenos de arrastre, de indicadores de formaciones de interés industrial, que a veces distan decenas de kilómetros.

Mucho progreso se ha logrado en este campo con el perfeccionamiento de los circuitos y técnicas espectrales. Los modernos aparatos nos permiten utilidades insospechadas hace años, como lo es la fluorescencia de rayos X, al efectuar valoraciones desde el 10^{-9} al $5 \cdot 10^{-6}$, en muchas ocasiones con una preparación sencilla. No olvidemos la gran utilidad para la geoquímica de la absorción atómica en el análisis de las aguas destinadas a prospección hidrogeoquímica. El perfeccionamiento de los espectroscopios de lectura directa, con sensibilidades que pasan del 10^{-6} , con excitación por chispa en comprimidos preparados adecuadamente.

Estos instrumentos y técnicas, cada vez permiten establecer criterios más amplios de relaciones elementales, fundamentales en los reconocimientos geoquímicos, así como para deducir el proceso genético, con calculadoras conectadas que directamente trazan las curvas de composición elemental o de equirelaciones.

Mucho esperamos aprender en este campo y durante estos días, de las importantes comunicaciones que habéis presentado al XV C. S. I., y deseamos que de ellas se beneficie la economía española.

En estos momentos, después del rotundo éxito del Apolo X, no podemos permanecer impassibles ante el acontecimiento que ya está al alcance de nuestras manos, el Apolo XI, con su proyecto de traer a mediados del próximo mes de julio de 15 a 20 kg. de muestras lunares. Por el análisis espectroquímico de los meteoritos, unido al estructural, se han establecido importantes conclusiones relacionadas con la composición del cosmos y su génesis, confirmantes de su formación hace 4.000 millones de años en un medio pobre en oxígeno, con características concordantes con el posible modelo genético de los sólidos por condensación de nube gaseosa.

Curiosidad y aportación al progreso de la humanidad, son dos facetas típicas de la planetología, y en estos momentos os felicitamos a los que pasadas pocas semanas tengáis la suerte de analizar las muestras lunares, con las que se abre un importante campo de investigación. Al igual que en los meteoritos, se han identificado especies minerales desconocidas en la Tierra, como la sinoita u oxinitrato de silicio $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$; esperamos que serán muchas las que podrán ser identificadas como novedades en las muestras procedentes de la Luna.

3. EFECTO DE ESTRUCTURA EN LA EMISIÓN ESPECTRAL

Este tema no podía faltar entre los principales del XV C. S. I., por corresponder a un campo, en el que la escuela espectroquímica española figura a la cabeza.

Múltiples son los trabajos realizados con productos metalúrgicos en frío y durante el proceso térmico, que nos han permitido llegar a conclusiones de elevado interés, para vislumbrarse la espectroquímica como una técnica nueva de determinación de estructuras. No se debe olvidar la importancia que en este caso tienen las excitaciones elegidas, por ser estos efectos estructurales minimizados por unas, o sea, reducidas a valores inferiores a los correspondientes a las dispersiones medias de los valores, y por otras destacamos plenamente. Con las técnicas espectroquímicas seguimos los diagramas de equilibrio, los varios procesos térmicos acompañados de cambios de estructuras, e incluso la morfología, como en el caso del grafito en las fundiciones, la determinación del punto de Curie en el níquel, etc.

Estas investigaciones, no sólo se realizan sobre los productos metalúrgicos; también están en curso sobre las estructuras de los sulfuros minerales, y sobre lo que podríamos denominar efecto de cara.

Anterior al fenómeno destacado, es el conocido efecto de matriz, que obliga a un tratamiento preanalítico que conduce las muestras a un estado de isomorfismo. El empleo de arrastradores, reguladores, etc., que atenúen en parte toda esa gama de efectos, es en síntesis una variación dirigida del efecto de matriz, con influencias en el plasma, en la distribución radial de los gradientes de temperatura y conductividad eléctrica. Esta preocupación se ve como una realidad en los trabajos presentados para romper las estructuras cristalinas, como lo puede ser por fusión con bórax, tanto para análisis por técnicas ópticas como de fluorescencia de rayos X, y evitar en lo posible las influencias intermetálicas.

Cuando preparamos escalas de valoración, añadiendo sobre muestra análoga a la del problema cantidades conocidas de los elementos a valorar, lo que pretendemos es reducir este efecto de matriz, el cual se eliminará totalmente, si a la operación mezcla, sigue la fusión.

El efecto estructural lo encontramos incluso en el análisis espectral de los utensilios arqueológicos, la acción de los diversos medios corrosivos con el tiempo, más o menos activa, se puede evidenciar por el análisis espectroquímico, debido al cambio estructural producido en el objeto,

Dentro del efecto estructural y sus conexos de matriz, anión y catión, son múltiples las circunstancias a tener en cuenta: grado de pulverización, de pulido, densidad, interacciones en el manantial emisor, terceros elementos, interacciones espectrales, tampones, reguladores, activadores, fenómenos seguidos fácilmente tanto con receptor de emulsión fotográfica, como electrónico e incluso por cine en negro y de color.

4. CIRCUITOS DE EXCITACIÓN

De extraordinarios pueden calificarse los avances logrados durante los últimos años en los circuitos de excitación, siempre con dos resultados finales de importancia indudable; aumento en la sensibilidad e incremento en la precisión, razón suficiente para incluir este tema entre los fundamentales del XV C. S. I.

Entre los espectroscopistas más entusiastas del arco continuo, figuraron los españoles, tanto por su sencillez como por la extraordinaria sensibilidad lograda, con precisión reducida, pero suficiente, para la mayoría de las aplicaciones tecnológicas. Esta sensibilidad analítica, así como la fidelidad del análisis, se ve incrementada con las adiciones de campos magnéticos uniformes paralelos a los ejes de los arcos.

La fabricación en serie de las lámparas de cátodo hueco, alcanzó tal perfeccionamiento, que en muchos casos logran sensibilidades y vidas análogas a las que podríamos calificar de artesanía. Extraordinaria es la comodidad lograda por aquellas lámparas capaces de emitir las líneas de resonancia de varios elementos, útiles para el rapidísimo análisis con espectrógrafos multicanales.

Cuando los investigadores nos hablan de los análisis realizados directamente sobre las muestras de minerales, sin necesidad de preparación

alguna, por enfoque con microscopio del haz coherente del «laser», sobre blancos de 5 a 20 micrómetros de diámetro y consumos durante la excitación de 0,20 a 20 microgramos de muestra, nos quedamos asombrados y apreciamos la importancia de esta moderna técnica de excitación en el análisis espectroquímico.

CONCLUSIÓN

Muchas veces contemplamos, sorprendidos, los progresos que hemos presenciado en las técnicas espectroquímicas durante los 37 años que trabajamos en este campo analítico.

Destacamos en primer lugar el análisis directo sin concurso de muestra, logrado con las técnicas de fluorescencia de rayos X, con instrumental tan perfecto que permite unos resultados simultáneos y precisos de dos docenas de elementos, lo que es de una importancia fundamental, entre otras en las industrias siderúrgica y metalúrgica, por la rapidez de verificación de las coladas.

El logro de verdaderos análisis puntuales, para la mejora técnica y de la calidad de los materiales.

Las sensibilidades simultáneas como mínimo del orden del 10^{-10} , de los elementos que puedan ser de interés, gracias a los procedimientos normales de concentración y enriquecimiento.

Productos de extraordinaria pureza y técnicas para preparar las muestras de referencia, con eliminación de acciones perturbadoras.

Técnicas de vacío encaminadas al análisis de elementos, con los que hasta hace pocos años seguíamos utilizando las técnicas convencionales.

Todos estos descubrimientos en el campo espectroquímico, resultados de vuestras investigaciones, los habéis encaminado la mayoría de vosotros a su aplicación en el progreso técnico y económico de la humanidad.

Le dosage des éléments de traces dans les roches et les minéraux par les méthodes spectroscopiques

par M. ROUBAULT (

Le conférencier situera d'abord le problème difficile posé par le dosage des éléments à l'état de traces dans les roches et les autres substances minérales naturelles (roches et minéraux).

Il convient en effet de distinguer le problème des éléments que sont toujours à l'état de traces de celui des éléments que, dans certains cas, sont des éléments majeurs mais ne peuvent se trouver dans une roche ou un minéral qu'à l'état de traces.

Il examinera ensuite les résultats obtenus par les différentes méthodes spectrographiques: quantométrie, spectrographie d'émission, spectrométrie de masse à étincelles, spectrométrie d'absorption atomique.

(*) Ecole Nationale Supérieure de Géologie Appliquée et de Prospection Minière. Université de Nancy. Nancy (France).

Dans chaque cas, des exemples seront donnés afin que soient comparés les résultats entre les différentes méthodes.

Seront également examinés certains problèmes généraux qui ne sont pas particuliers aux méthodes spectrographiques, mais s'imposent néanmoins lorsque l'on envisage le problème particulier de traces: problème de contamination aux divers stades de l'échantillonnage et de l'analyse, ainsi qu'une discussion entre les notions de sensibilité et de fidélité.

Les résultats présentés seront pour une très large part issus de communications faites au cours d'un colloque général sur le dosage des éléments à l'état de traces qui a eu lieu en 1968 à Nancy; ils se présenteront comme une synthèse sur l'état actuel de la question et l'intérêt des méthodes spectrographiques pour le dosage difficile de ces éléments.

Trends in applied geochemical and biogeochemical analysis

by R. L. MITCHELL (*)

SUMMARY

An account of the application of spectrochemical methods to geochemical and biogeochemical analysis and a discussion of the problems arising from the introduction of direct-reading arc-emission techniques.

INTRODUCTION

It is proposed to treat this subject in its widest context and to consider not only the analysis of materials of direct geochemical or biogeochemical interest, but also related problems such as the availability of constituents of soil to the vegetation that it supports. Such investigations require spectrochemical techniques involving practically all aspects of the analysis of non-conducting powders and solutions. The discussion is restricted to optical spectrochemical methods and only passing mention is given to other techniques.

For the first unwitting observation of a spectrochemical phenomenon related to geochemistry we must look back more than 150 years. In the early 1800's both Wollaston (38) and Fraunhofer (11) observed the atomic absorption spectra that now tell us something of the composition of the stars. But little emerged until Kirchhoff and Bunsen (18) in 1860 laid the foundations of spectrochemical analysis and incidentally established that sodium existed in the atmosphere of the sun (17).

A year later a paper had been presented to the Naturforschenden Gesellschaft Graubündens in Chur, Switzerland by Simmler (29), reporting the flame spectroscopic detection of alkali and alkaline earth metals in Swiss rocks, minerals and mineral waters. This paper was illustrated by coloured spectra dated 1860 and moreover included a request for mineral waters to be sent to the author for examination. Thus, some of the earliest practical applications of spectrochemical analysis were of a geochemical nature.

(*) The Macaulay Institute for Soil Research, Aberdeen, Scotland.

ANALYTICAL REQUIREMENTS

The problems of the spectrochemist faced with the task of analysing samples derived from rocks, soils, plants or natural waters do not have the apparent simplicity of those that confront his colleagues dealing with the serial analysis of metals and alloys. The latter generally have prior information regarding the matrix composition and the expected levels of a somewhat limited number of analysis elements. This is often not the case in applied biogeochemistry.

In the simplest exercise, the determination of total contents of rocks and soils, the matrix constituents may vary within the following wide limits, even if the less common rocks and mineral species are excluded:

SiO ₂	1-90 %	CaO	1-50 %
Al ₂ O ₃	1-30 %	MgO	1-50 %
Fe ₂ O ₃	1-20 %	K ₂ O	0-10 %
TiO ₂	0-5 %	Na ₂ O	0-10 %

In plant ash, even wider ranges for the alkali metals and appreciable amounts of phosphate can be anticipated.

In such variable matrices there are obvious problems in the spectrochemical determination both of the major constituents themselves and of the elements, the *trace elements*, occurring in amounts varying from less than one thousandth of one part per million up to one per cent. Goldschmidt (12) suggested values for the average content of some 65 trace elements in the lithosphere: in individual rocks or soils the amounts present may easily diverge by 100 fold from the mean values that he quoted. On consulting these, it will be seen that

the economically important metals and the biologically essential or toxic elements are scattered through this list at all levels between the extremes quoted. Many of the elements that are of little significance metallurgically or biologically are of importance in the study of the processes of geology and pedology. For instance, the zirconium content of a surface soil, when compared with that of the parent material, can give an indication of the amount of weathering, as zirconium normally occurs in minerals that are very resistant to weathering (13).

few parts per million of molybdenum in plant dry matter can prove toxic to cattle, although plants themselves need around one tenth of a part per million and tolerate much higher levels. Sheep require at least 8 parts cobalt in one hundred million parts of herbage dry matter. In one Scottish experiment the average live weight of a group of 6-month old lambs that had grazed herbage containing some 5 parts cobalt per hundred million was only 18 kg while on the same herbage enriched to about 20 parts per hundred million by previous application of 2 kg cobalt sulphate per hectare

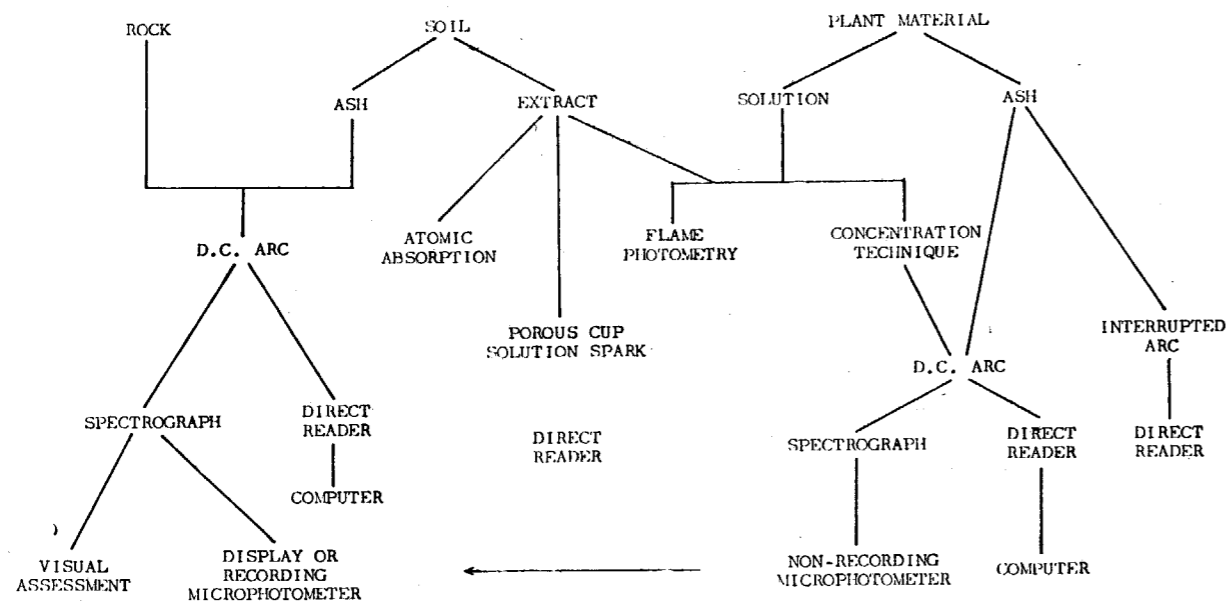


Fig. 1.—Spectrochemical techniques employed at the Macaulay Institute for Soil Research.

The objectives of the analyst are therefore firstly to determine the total contents of as many of these elements as possible in rocks and soils, and secondly to assess the amounts that have been released by weathering and become available to plants, and through plants to animals. Analyses of plants themselves may be required, in biogeochemical prospecting, to locate deposits of minerals of zinc, nickel or copper, or in soil science to ascertain the reason for plant or animal disorders. Plants require part per million amounts of such elements as manganese, copper, molybdenum, zinc or boron and can be killed by nickel and many other elements, including essential elements, at only slightly higher levels. Animals need microgram traces of cobalt, copper, zinc, manganese and one or two other elements such as selenium and perhaps even vanadium and chromium in their diet, and can readily be poisoned by excess molybdenum, lead and many other elements. As an illustration of the amounts involved, a level of a

part per million of molybdenum in plant dry matter can prove toxic to cattle, although plants themselves need around one tenth of a part per million and tolerate much higher levels.

At the Macaulay Institute, my colleagues and I have been involved in various aspects of the problems mentioned, and the methods employed are set out diagrammatically in fig. 1.

In practically all these methods, the spectrochemical problems that arise are these associated with variable matrix composition, interelement interference and selection of excitation conditions versatile enough to provide adequate sensitivity for the simultaneous determination of as many of the required elements as possible. The approximate arc spectrographic sensitivity of a number of the more important elements is detailed in Table 1. Specific elements, particularly those in soil extracts made to assess availability to the plant, often require some form of pretreatment to concentrate them to a determinable level and to reject the major matrix constituents. Here the elimination of laboratory contamination can

be a major factor in the efficiency of the process (21).

EARLY ARC EMISSION METHODS

The earliest significant geochemical work was in the 1930's and was concerned with the total content in rocks of trace elements in the 1-5000 ppm range. The quantitative results of Goldsch-

TABLE 1

Approximate lower limit of determination and order of volatility in the direct current arc over the 2400-8500 Å range.

	< 5 ppm	5-50 ppm	50-500 ppm	> 500 ppm
INVOLATILE		Zr	Th	
	Cs	La Y Ti	U	Ce
	Ca Sr Mg	Ba		
	Al V	Si		
	Co Ni Cr	Mn Fe		
	Li Na K Rb Cs	Pd Rh	Pt Ir Os	
	Cu Mo	W Nb		
	Ag Be	Au		
	In Ga	Sn Pb Ge	P Te	
	B Tl	Sb	Bi	As
VOLATILE		Cd	Zn	Hg

midt's collaborators, using cathode-layer direct-current arc excitation, requiring samples of only a few milligrams, involved the determination of one or two elements in a series of related samples, and introduced internal standard and background corrections (19), (25), (26), (32). This method of excitation has many advantages for rock and soil analysis and is employed almost exclusively at the Macaulay Institute. It gives a much more reproducible discharge, as good sensitivity, and less self-reversal than do most straightforward anode excitation techniques although it requires much more care in electrode loading—this is in fact the critical stage in the process.

When a considerable number of elements are required in many hundreds of samples, the simple physical task of measuring line, internal standard and background densities by manual microphotometry, and the subsequent evaluation, becomes laborious and scarcely practicable, even if corrections for matrix effects and line coincidences are not attempted. With 20-30 elements present over wide content ranges, the number of possible interferences is such that meticulous care is necessary in the selection of analysis lines. Even so, coincidences cannot be avoided if the ultimate

possible sensitivity is required, as, for instance, even moderate amounts of chromium interfere with Sn 2840.0 Å, which is the only usable line at the 10 ppm level.

Such considerations tended, in the 1940's and early 1950's, to restrict the general use of truly quantitative methods for the serial multi-element determination of trace elements in soils, rocks and minerals using arc spectrographic techniques, as is evidenced by the non-compatible nature of methods evolved for different elements by the same workers. Instead, a semiquantitative method involving the visual comparison of spectrograms of samples and standard mixtures was employed by a number of investigators faced with this requirement. A comparator employing a divided microscope enabled relatively precise subjective assessment of spectrum line densities to be made. In fact, it appeared possible unconsciously to make a correction for variation in spectral background and other differences between spectrograms, and so to obtain results whose accuracy approached or in some cases improved on that obtainable by a simple form of microphotometry without elaborate corrections for background and matrix effects. At the Macaulay Institute, this semiquantitative method (20) has been used for many years for the assessment of total contents of trace elements in soils and rocks, with results adequate for most purposes.

IMPROVEMENT OF SENSITIVITY

Various attempts have been made to improve both the sensitivity and the accuracy of such rapid methods, although they are indeed generally capable of giving a lower limit of detection than that obtainable when using non-recording microphotometry. A pen-recording microphotometer allows the lower limit to be improved and enables accuracy to be increased by making appropriate background corrections, but is very time-consuming. A cathode-ray display microphotometer such as was described at the Ottawa Colloquium (23) is much faster, but still rather slow for serial determination of a considerable number of elements in large numbers of samples. Before discussing methods involving complete automation, which most geochemists had by now appreciated was the only solution, some of the modifications introduced to improve direct excitation techniques, and some concentration processes, will be mentioned.

Various modified direct current arc sources have been devised. The inherent instability of anode excitation using a wide shallow cup has led

many workers to seek means of stabilizing it. Particularly successful has been the method described by Stallwood (30) in which the arc is surrounded by a current of air so directed that it impinges on and cools the anode before passing upwards around the discharge and sweeping away the outer, cooler vapour cloud. This has been claimed to reduce selective volatilization, interelement interference, matrix effects and self-absorption. It has been quite widely used for the determination of the major and more abundant trace elements in rocks and minerals.

By enclosing the discharge, it is possible to obtain a nitrogen-free environment by using such gases as carbon dioxide, argon, oxygen or even steam and so almost to eliminate CN bands, but not other types of bands (36). Various forms of such inert gas sources are being widely used, although our limited experience suggests that there is some loss of sensitivity when cathode excitation is employed and that any benefit from CN background reduction may therefore be marginal. Plasma jet sources have also been applied to powder samples of a geochemical nature.

An interesting means of increasing the sensitivity of the more volatile constituents of rocks and minerals, notably zinc, whose 3345 Å line can seldom be observed in a normal arc below 100 ppm, has been described by Tennant (34). The powdered sample (4 parts) is mixed with 3 parts Al_2O_3 and 1 part $CaCO_3$ and 40 mg of the mixture burned in a shallow graphite anode for 10 s at 5 A and 35 s at 15 A. Under these conditions, the discharge strikes to the molten sample and not to the graphite carrier. As would be expected, the average coefficient of variation is somewhat high but excellent sensitivity is obtained because the discharge is concluded as soon as the volatiles are evaporated and before background and non-volatile element emission builds up. Some of the sensitivities claimed are as follows:

0.1 ppm:	Ag, Au, Ga
0.5 ppm:	Ge, In, Tl
1 ppm:	B, Pb, Sn
1-10 ppm:	Hg, Sb, Te, Zn
50-100 ppm:	As, P

This illustrates one approach in the struggle to attain adequate sensitivity for a limited range of elements. For extension of sensitivity to the part per thousand million level the appropriate method would appear to be spark-source mass spectroscopy, as used by Taylor (33) and Nicholls (24).

SOLUTION AND CONCENTRATION TECHNIQUES

As has been mentioned, applied geochemical analyses can also involve the use of extracts of

soils, rocks of plant ashes, as well as mineral waters. In some instances, a flame emission method can be used, but this has generally been restricted to the determination of the more abundant alkaline and alkaline earth metals. The introduction of atomic absorption has made it possible to carry out a number of single element analyses, particularly in soil extracts, at levels otherwise impracticable without preliminary concentration, for instance cobalt at around one part in ten million in solution (37). Other elements practicable by this method and also by the Feldman porous-cup solution spark excitation include copper, manganese, zinc and magnesium, while porous-cup solution spark is also useful for boron, aluminium and a few other elements (27). Such solution methods are somewhat susceptible to the presence of extraneous constituents, particularly aluminium, phosphate and the alkali and alkaline earth metals. It is therefore generally impracticable to use them for direct determinations of trace elements in extracts of plant ashes, and several American workers have used a rotating disk solution technique for this (15).

Concentration methods to extend sensitivity have been devised by numerous workers. The objective is to collect in a precipitate or a liquid fraction those elements that are impossible to determine directly, rejecting at the same time the major matrix constituents and any interfering elements. It is simple to devise a method to recover one or two elements but quite difficult to collect all the required elements simultaneously. In plant and soil extracts, in which the major constituents include alkali and alkaline earth metals, phosphate, sulphate and other soluble anions, methods such as the mixed 8-hydroxyquinoline, tannic-acid, thionalide precipitation developed at the Macaulay Institute (22) have proved successful in recovering at least 10 biologically important trace elements simultaneously in an Al_2O_3 carrier, while rejecting the major constituents and much of the manganese that would otherwise cause analytical difficulties. The ashed precipitate, with a relatively constant matrix composition of around 95% Al_2O_3 , is very suitable for arc excitation and gives some 500-fold concentration on the basis of the original soil or plant dry matter, so making possible spectrographic determinations down to 0.01-1.0 ppm for elements such as cobalt, nickel, molybdenum, silver, gallium, germanium, titanium, chromium, vanadium, tin, lead and zinc, in decreasing order of sensitivity. Copper is impracticable largely because of laboratory contamination problems.

Exchange resins can also be employed to collect trace elements and reject the major constituents of rocks (5).

Solvent extraction tends to be employed more for individual elements than for multi-element recovery. A recent development is the extraction of the metal chelates formed with ammonium pyrrolidine dithiocarbamate by means of chloroform or methyl isobutyl ketone. This process is reported to give quantitative extraction of many biologically important elements. The excitation of the evaporated residue can be by direct current arc, or, after redissolution, by atomic absorption, as Billings and Ragland (4) have pointed out. For the analysis of solutions of this type there must be a place for developed flame photometry or atomic fluorescence, using flames such as nitrous-oxide: butane (7) and a simple multichannel direct reader. By proper choice of flame and source parameters, it has been found possible to determine molybdenum in emission at below 0.5 ppm, although it was previously considered insensitive in sources other than carrier or separated flames. There must also be a future for atomic absorption or fluorescence using electrodeless microwave discharge tubes, as tubes for elements such as selenium and arsenic are readily available, and sensitivities to one part in ten million are reported (8).

DIRECT READING METHODS

Some ten years ago it began to be possible to think seriously of using multi-channel direct readers in work of this type with arc excitation, although previously they had been employed almost entirely for the analysis of metals and alloys, with spark excitation. Various factors contributed to this, including the availability of improved photomultipliers with higher sensitivities and signal to noise ratios, gratings blazed at the appropriate wavelength, electronics with increased accuracy and reliability, and, perhaps most important of all, the possibility of computer evaluation. For the complex spectra obtained from rocks and soils, a dispersion of better than 5 Å per mm is desirable to minimize interference effects. It must also be remembered that in direct reading the line to background ratio is less favourable than on the spectrographic plate, because to take account of instrumental drift the exit slit must be wider than the entrance slit image, a requirement that does not arise with the microphotometer slit.

A number of large multi-channel direct readers have now been brought into operation in geochemical and related laboratories throughout the world. The earliest included instruments for restricted application, for instance for the analysis of oil borehole cores and in glass works, but much more extensive use is now made of such equipment.

In Sweden, Danielsson, who in 1959 introduced his tape machine (10), a device to feed powdered rock samples into a spark gap on adhesive plastic tape, now employs it with a Hilger 3-metre grating direct reader with computer evaluation. He reports (9) copper, zinc, lead, silver, bismuth, arsenic, tin, iron, manganese, chromium, nickel, cobalt, molybdenum, tungsten and barium and makes correction for iron, manganese, titanium, calcium and magnesium contents. A similar 40-channel Hilger Polychromator is used, with arc excitation, in the Bureau of Mineral Resources in Canberra for the examination of rocks and minerals.

In 1963, the author saw, in the Vernadsky Institute in Moscow, a 36-channel ARL Quantometer being used for the analysis of rocks and minerals (3). For major constituents, a 30 A plasma jet was claimed to give an accuracy of $\pm 3 - 5\%$, while for trace constituents an anode-excitation direct-current arc gave sensitivities similar to those obtained spectrographically and reproducibilities with triplicates of $\pm 12 - 18\%$. In this laboratory a comparison of the Quantometer with the Russian DFS-10 instrument has been made (2).

The earlier direct readers, while eliminating tedious microphotometry, provided few of the sophisticated facilities now available. Solid state electronic circuitry has improved reliability and made possible greater elaboration in control and print-out. Digital display with punched tape output or the inclusion of small on-line analogue or digital computers with direct print-out of the final analytical result is not uncommon. Instruments such as the ARL Quantometer now provide up to 48 channels with an air spectrometer alone and a further 12 channels if a vacuum spectrometer is also incorporated. An ARL 1.5 m grating Quantometer is being used at the Royal School of Mines in London for stream sediment and other geochemical investigations, the source being an anode excitation direct-current arc. A number of laboratories in the United States have for some years been using instruments by ARL, Baird Atomic or Jarrell-Ash for plant and soil work, for instance at U. S. Department of Agriculture in Beltsville and in Michigan, Ohio and Pennsylvania State Colleges of Agriculture (16), (14), (1).

In the analytical laboratories of the U. S. Geological Survey in Denver (A. A. Myers, private communication), a Consolidated Electrodynamics Model 22-101 Spectrometer designed to cover up to 40 trace elements is in use. This employs a 13 A direct-current arc with anode excitation. The read-out system, designed for automatic operation, with data storage, provides typed-out results for 33 elements, while a punched tape carries the

same information for storage and retrieval when required. Facilities for limited background correction or for correction of interelement interference are included, as well as an optical interlock device monitoring exit slit alignment, enabling exit slit width to be kept to a minimum.

At the Macaulay Institute, a 49-channel Hilger 3-metre grating Polychromator, with external optics suitable for use with a cathode-layer excitation direct-current arc, has been installed, to complement the 11-channel Hilger Medium Direct Reader with prism dispersion that has been employed successfully for porous-cup solution-spark and interrupted-arc rotating pressed-disk techniques for over ten years (27). Some of the findings with the new instrument will be described by Scott, Burrige and Mitchell (28). One decision, which already appears fully justified, was to favour punched-tape output if integrated channel count rather than direct evaluation by a small built-in computer. This facility, with access to a digital computer of IBM 1130 capacity, enables account to be taken, by appropriate programming, of the effects on each individual line of background and matrix variations, interline coincidences and other variables that it is impracticable to deal with on the necessary scale spectrographically or by analogue computer. Background monitoring is particularly important in arc work in which background intensity is relatively much greater and more variable than that produced with other means of excitation, so that trace elements often have to be measured near the lower limit of determination, at signal to background ratios as unfavourable as 1 : 10. With rocks and soils, bands due to CN, CO, CH, OH, SiO, AlO, CaO, MgO, etcétera, in addition to continuous radiation, all contribute. Their relative strengths depend on matrix composition and excitation conditions. It is quite certain that no single measurement at a preselected wavelength can provide a reliable criterion for appropriate correction to be applied to different elements in variable matrices over an extended wavelength range, as some direct reading procedures would imply. This would appear to be substantiated by the background intensity curves for acidic and basic igneous rocks presented by Tennant and Sewell (35).

Several channels have been allotted to background monitoring. These channels may be for specific elements, e. g. adjoining Co 3453 Å, which has to be determined accurately near its lower limit of determination, for assessment of the contribution of different band types, e. g. on a CN or other band head, on continuous background, or in regions where backgrounds related to the presence of specific matrix elements, e. g. magne-

sium or calcium, can be measured. The assessment of the relative contribution of these different background factors at any particular wavelength with different matrix conditions, can be made by means of a digital computer but is impracticable with a simple analogue computer. Using a simple evaluation of this type, a standard deviation of 3.7 % has been found (28) for cobalt, with calibration curve approaching linearity down to 1 ppm.

My colleagues, Burrige and Scott, have already reported (6) a means of overcoming reversal of alkali metal lines by using a double exit slit measuring intensity on the slope on each side of the reversed centre portion of a line, allowing the measurement of K rocks by arc emission 7665 Å up to 5 % or more. In this instrument too, there is a means of terminating the integration for volatile elements after the time required for their complete volatilization, while continuing to integrate the less volatile elements. This should serve to eliminate unnecessary build-up background at volatile line wavelengths, and is a procedure that is scarcely practicable spectrographically.

The application of all these principles certainly involves considerable preliminary calibration and testing, and not all are yet fully operational with our instrument, but they indicate the measures necessary to obtain accurate results in geochemical work.

One final word of warning regarding the indiscriminate use of direct reading spectrometers in this type of work by operators who have not had experience of spectrographic techniques and who do not have the facilities or the ability to resort to such techniques when problems arise. Prior knowledge of what an arc spectrogram really looks like has proved to be of inestimable benefit in developing direct reading techniques at the Macaulay Institute for Soil Research.

REFERENCES

- (1) BAKER, D. E., GORSLINE, G. W., SMITH, C. B., THOMAS, W. I., GRUBE, W. E. and RAGLAN, J. L. (1964): «Agron. J.», 56, 133-36.
- (2) BELYAEV, Y. I., IVANTSOV, L. M. and NIKITINA, M. V.: «Spektral'n i Khim. Metody Analiza Materialov, Sb. Metodik», 1964, 39-45.
- (3) BELYAEV, Y. I. and KHITROV, L. M. (1963): «Zh. analit. Khim.», 18, 310-17.
- (4) BILLINGS, G. K. and RAGLAND, P. C. (1969): «Can. Spectrosc.», 14, 8-12, 16.
- (5) BROOKS, R. R., AHRENS, L. H. and TAYLOR, S. R. (1960): «Geochim. cosmochim. Acta», 18, 162-75.

- (6) BURRIDGE, J. C. and SCOTT, R. O. (1968): «Spectrosc. Letters», 1, 379-85.
- (7) BUTLER, L. R. P., AHRENS, L. H. and STRASHEIM, A.: «XIII Colloquium Spectrosc. Int.», Ottawa, 1967, 340-41.
- (8) CRESSER, M. S. and WEST, T. S. (1969): «Spectrosc. Letters», 2, 9-12.
- (9) DANIELSSON, A.: «XIII Colloquium Spectrosc. Int. Ottawa», 1967, 311-23.
- (10) — — LUNDGREN, F. and SUNDKVIST, G. (1959): «Spectrochim. Acta», 15, 122-25.
- (11) FRAUNHOFER, J. (1817): «Ann Physik (Gilbert's Ann.)», 56, 264-308.
- (12) GOLDSCHMIDT, V. M. (1954): «Geochemistry» (Muir, A., ed), Clarendon Press, Oxford.
- (13) HASEMAN, J. F. and MARSHALL, C. E. (1945): «Soil Sci.», 79, 59-69.
- (14) JONES, J. B. and WEAVER, C. R. (1967): «Jarrell-Ash Co», Reprint, no. 68.
- (15) JOYCE, C. S.: «XII Colloquium Spectrosc. Int., Exeter», 1965, 316-32.
- (16) KENWORTHY, A. L.: «Proc. 36th Ann. Meeting Council Fertilizer Application», 1960, 39.
- (17) KIRCHHOFF, G. (1860): «Ann. Physik (Poggendorf's Ann.)», 109, 275-301.
- (18) — — and BUNSEN, R. (1860): «Ann. Physik (Poggendorf's Ann.)», 110, 161-89.
- (19) MANNKOPFF, R. and PETERS, C. (1931): «Z. Phys.», 70, 444.
- (20) MITCHELL, R. L. (1940): «J. Soc. chem. Ind., Lond.», 59, 210.
- (21) — — (1960): «J. Sci. Fd. Agric.», 11, 553-60.
- (22) — — and SCOTT, R. O. (1948): «Spectrochim. Acta», 3, 367-78.
- (23) — — SCOTT, R. O. and URE, A. M.: «XIII Colloquium Spectrosc. Int., Ottawa», 1967, 324-38.
- (24) NICHOLLS, G. D., GRAHAM, A. L., WILLIAMS, E. and WOOD, M. (1967): «Analyt. Chem.», 39, 584-90.
- (25) PREUSS, E. (1935): «Chemie Erde», 9, 365.
- (26) — — (1938): «Z. angew. Miner.», 1, 167.
- (27) SCOTT, R. O. (1960): «Trans. 7 Int. Congr. Soil Sci., Madison», 2, 10-14.
- (28) SCOTT, R. O., BURRIDGE, J. C. and MITCHELL, R. L.: To be published in «Boletín Geológico y Minero».
- (29) SIMMLER, R. T. (1861): «Jber. naturf. Ges. Graubündens 1859-1860», N. F. 6, 194-218.
- (30) STALLWOOD, B. J. (1954): «J. opt. Soc. Am.», 44, 171.
- (31) STEWART, J. (1946): «Scott. Agric.», 26, 6-18.
- (32) STROCK, L. W. (1936): «Spectrum Analysis with the Carbon Arc Cathode Layers», Hilger, London.
- (33) TAYLOR, S. R. (1965): «Nature, Lond.», 205, 34-36.
- (34) TENNANT, W. C. (1967): «Appl. Spectrosc.», 21, 282-285.
- (35) — — and SEWELL, J. R. (1969): «Geochim. cosmochim. Acta», 33, 640-45.
- (36) THIERS, R. E. and VALLEE, B. L. (1957): «Spectrochim. Acta», 11, 179-85.
- (37) URE, A. M. and MITCHELL, R. L. (1967): «Spectrochim. Acta», 23B, 79-96.
- (38) WOLLASTON, W. H. (1802): «Phil. Trans. R. Soc.», 92, 365-80.

Requerimientos instrumentales y químico-analíticos en las aplicaciones de la fotometría de llama por absorción atómica en problemas geoquímicos

por J. RAMIREZ-MUÑOZ

SUMMARY

Instrumental and chemico-analytical requirements of atomic-absorption flame photometry in its applications to problems of geochemical nature are briefly reviewed. Chemical characteristics of the quantitative analytical process are emphasized, and special attention is given to the data processing methods. Some experimental data are included to illustrate some parts of the general discussion presented.

RESUMEN

Se discuten brevemente los requerimientos instrumentales y químico-analíticos de la fotometría de llama por absorción atómica en su aplicación específica a los problemas de índole geoquímica. Se concede especial atención a las características de los procesos analíticos cuantitativos, así como a los procesos de evaluación de resultados. Se han incluido algunos datos experimentales en aquellas partes que puedan ayudar como complemento de la discusión general que se presenta en esta contribución.

INTRODUCCIÓN

La sorprendente profusión de trabajos publicados sobre aplicaciones de la *espectroscopia por absorción atómica* a multitud de muestras de muy distinta clase, junto con lo numeroso de las comunicaciones orales que se presentan en todo el mundo en diferentes reuniones científicas, tratando también sobre aplicaciones analíticas de este método instrumental, hace casi completamente inútil comenzar una discusión de las aplicaciones de la absorción atómica a un campo específico con una descripción de los fundamentos y generalidades. Los fundamentos y generalidades son ampliamente conocidos hoy. Una multiplicidad de artículos descriptivos e incluso textos publicados cubren por completo este tema. Los químicos analíticos conocen ya perfectamente hoy lo que es la espectroscopia por absorción atómica y la riqueza de sus potencialidades en cuanto a aplicaciones. Todo lo dicho puede aplicarse a uno de los campos más estudiados y usados de la espectroscopia por ab-

sorción atómica: la *fotometría de llama por absorción atómica*. Esta rama de la fotometría de llama se ha aceptado universalmente por la simplicidad de sus operaciones, lo favorable de sus características instrumentales analíticas, la universalidad de su empleo en el propósito de servir de conexión instrumental para obtener información analítica cuantitativa a partir de muchas y muy diversas muestras para muchos y muy diversos analitos, la rapidez con que son obtenidos los resultados numéricos analíticos y el bajo costo de operación, a contar este por unidad analizada (analito por muestra).

Al enfocar la aplicabilidad del método sobre un campo específico, determinado, pero a la vez tan extenso y vario como es la geoquímica, se podría predecir (al menos tomando como base la previa experiencia en otros campos complejos), que la fotometría de llama por absorción atómica podría ser plenamente apropiada para la mayoría de los casos a resolver en la determinación de analitos metálicos y semimetálicos. Para llegar a un conoci-

miento perfecto de la situación y poder decir con seguridad cuáles son las limitaciones y las extensiones del método en la determinación práctica de todos aquellos analitos de interés en una variedad de muestras, es necesario considerar más detenidamente las diferentes características del método, unas de índole instrumental y otras de índole químico-analítica, condicionadas estas por las capacidades instrumentales. La reconsideración de los requerimientos instrumentales y químico-analíticos, que hace valedero el método de fotometría de llama por absorción atómica en el campo de los problemas geoquímicos, es la materia discutida en esta comunicación. Al objeto de procurar al lector un enfoque general en el menor espacio posible, la discusión se ha reducido al mínimo necesario, más, no obstante, encierra las ideas básicas necesarias para demostrar al geoquímico lo que puede esperar de este método instrumental cuando haya de ser empleado en problemas geoquímicos. Se ha tratado de añadir algunos ejemplos ilustrativos, cuando se ha considerado necesario, para complementar algunas de las informaciones incluidas en el texto.

PARTE EXPERIMENTAL

Los datos experimentales incluidos en esta comunicación han sido obtenidos por medio de un espectrofotómetro Beckman para absorción atómica modelo 444 (fig. 1), y un espectrofotómetro

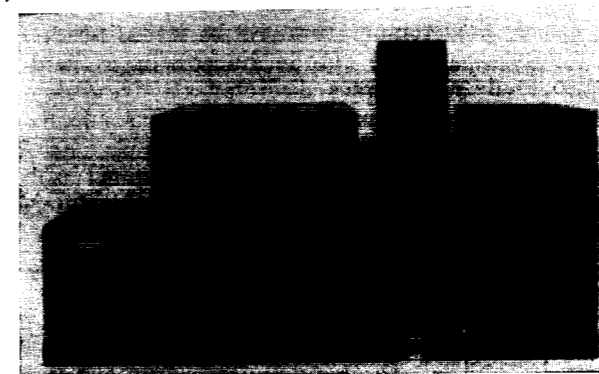


Fig. 1.—Espectrofotómetro Beckman para absorción atómica Modelo 444 (para operación con simple y doble haz).

Beckman para absorción atómica modelo 440 (figura 2), con el auxilio de los siguientes instrumentos Beckman: mechero de flujo laminar (LFB), mechero Autolam, registrador gráfico de diez pulsadas, alimentador automático de muestras con mesa giratoria, convertidor de resultados en concentraciones y valores de absorbancia e impresor

automático, con indicador digital de número de muestra. El mechero de flujo laminar ha sido empleado en operaciones en caliente y en frío, y, tanto este mechero como el mechero Autolam, se han empleado con las mezclas gaseosas —combustible y comburente (gas soporte)— más convenientes para la detección y/o determinación de cada analito. El empleo de diferentes mecheros ha permitido la extensión de los intervalos dinámicos de concentración. A ello se suma la capacidad de ambos mecheros de ser utilizados con su cabeza a

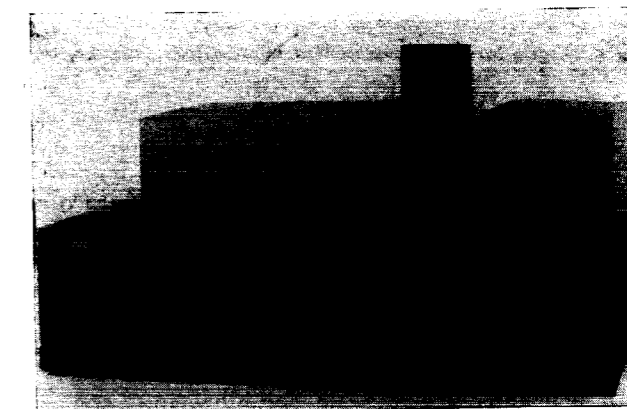


Fig. 2.—Espectrofotómetro Beckman para absorción atómica Modelo 440 (para operación con simple haz solamente).

distintos ángulos: de 0 a 90 grados (rotación de mechero).

Los datos numéricos obtenidos con los instrumentos antes mencionados han sido manipulados por las técnicas de computación electrónica que han sido descritas con detalle en otras comunicaciones ya publicadas (4, 5, 6). Los cálculos y datos obtenidos por medio del computador fueron examinados en el visor («scope»), y reproducidos gráficamente por medio de un reproductor automático de gráficas.

En todo caso, los instrumentos pueden ser conectados a un teletipo, a fin de obtener la cinta perforada y, si se desea, pueden ser conectados a una computadora de mesa o a una estación subsidiaria de una computadora que dé servicio a un sistema de estaciones lejanas. En algunos casos se han utilizado computadoras de mesa. El empleo de técnicas de computación, y sobre todo la reproducción gráfica de resultados, ha sido un verdadero auxilio en el estudio de las características analíticas de cada elemento, y en el estudio de la conducta analítica de las disoluciones preparadas (muestras y patrones) en cuanto a sistemas de interferencia, perfiles de llama, curvas de calibración, perfiles de rendija, perfiles de presiones de gases y ensayos de reproducción y repetición de

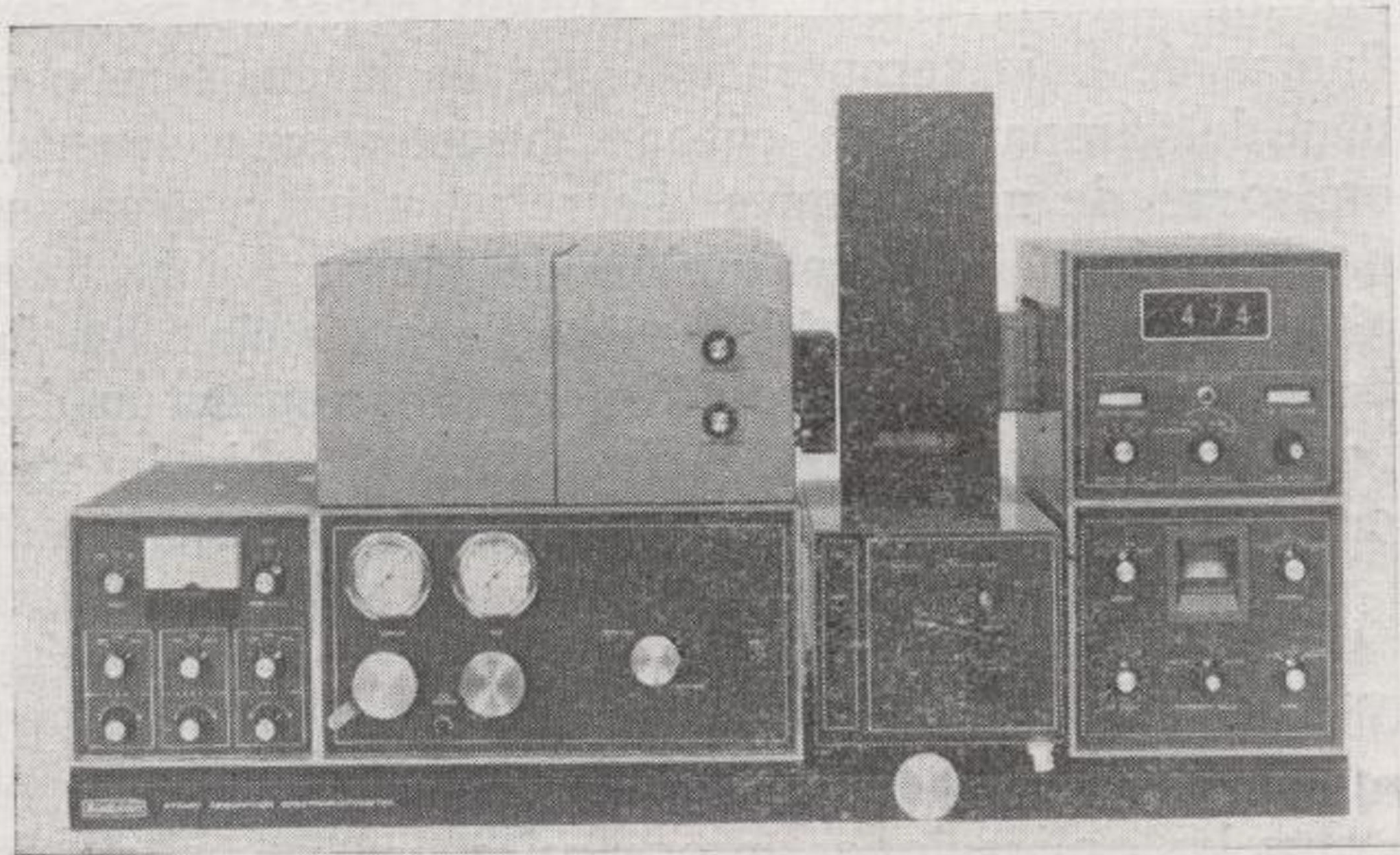


Fig. 1.—Espectrofotómetro Beckman para absorción atómica Modelo 444 (para operación con simple y doble haz).

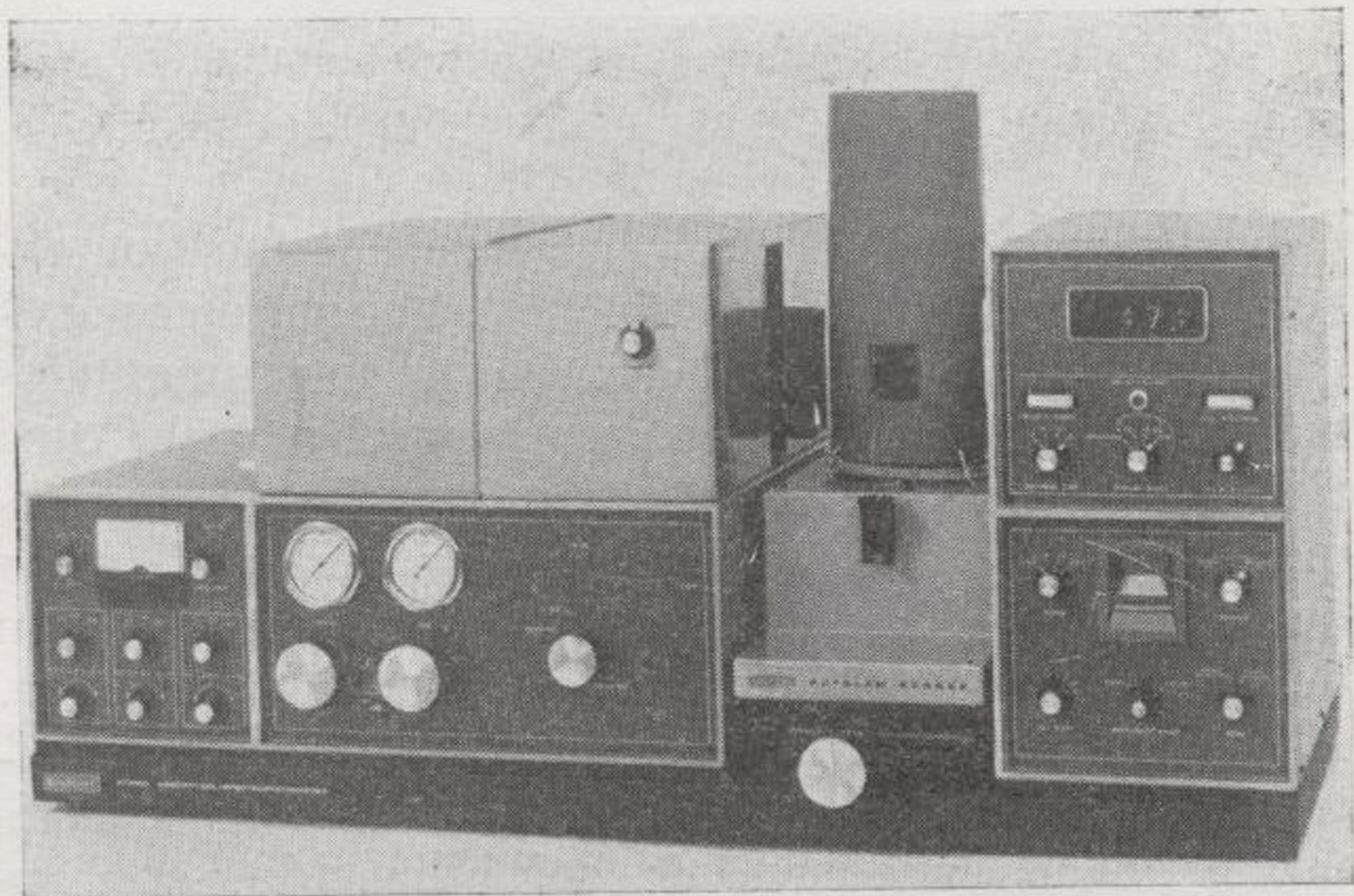


Fig. 2.—Espectrofotómetro Beckman para absorción atómica Modelo 440 (para operación con simple haz solamente).

resultados. Los perfiles de llama, rendija y presión han sido estudiados en dos y en tres dimensiones. Los perfiles tridimensionales han sido igualmente reproducidos automáticamente en proyección sobre el plano con el reproductor automático.

Es fácil comprender la utilidad de la aplicación de las técnicas de computación en casos de análisis en serie, en donde han de determinarse en crecido número de analitos en un número muy grande de muestras en periodos relativamente cortos de tiempo.

REQUERIMIENTOS INSTRUMENTALES

La aplicación de la fotometría de llama por absorción atómica a los problemas geoquímicos exigen una serie de requerimientos instrumentales más estrictos que los que serían precisos para otro tipo de aplicaciones. La razón es obvia: los requerimientos son función de la diversidad de tipos de muestra y de la diversidad de analitos que han de ser determinados en las muestras a analizar. A ello se une el diverso estado físico de las muestras originales; muchas muestras sólidas necesitan delicados procesos de solubilización, con introducción de determinados reactivos, que luego complican la composición de las disoluciones finales preparadas para la determinación. Como consecuencia de ello el fotometrista de llama se ha de enfrentar:

a) Con un problema previo de solubilización, que quizás engendre disoluciones finales de alto contenido de sólidos, que sólo podrán ser admitidas por el instrumento si su sistema de atomización (nebulizador y mechero) tiene alta tolerancia para sólidos.

b) Con una multiplicidad de analitos, procedentes de muestras de muy distinta naturaleza, que podrán ser determinados con instrumentos de alta versatilidad, y que permitan ser rápidamente preparados para la determinación de cada subsiguiente analito (por cambio de los parámetros instrumentales necesarios en el mínimo tiempo y con suficiente reproducibilidad).

c) Con una multiplicidad de analitos en cada muestra preparada y, en la mayoría de los casos, con un gran número de muestras similares a ser analizadas bajo análogas condiciones. Esta situación podrá ser cómodamente llevada a buen término si el instrumento tiene la suficiente rapidez operacional para la obtención de medidas unitarias en la mínima fracción de tiempo. Ello se conseguirá si las muestras podrán ser suministradas automáticamente al aparato, si los resultados son automática y simultáneamente registrados y, si

es posible, si los valores previos son automáticamente procesados para rendir valores finales.

d) Con una variabilidad de concentraciones de cada analito dentro de cada género de muestras entre límites muy amplios, lo que exige a su vez que el instrumento tenga la capacidad para adaptarse a medir un determinado analito en niveles de concentración muy distante (amplio intervalo dinámico de concentraciones).

e) Con ínfimas concentraciones de algunos analitos, por lo que el instrumento deberá estar preparado para ayudar a realizar operaciones analíticas cuantitativas de alta sensibilidad y aún con suficiente precisión y exactitud a estas bajas concentraciones.

f) Con la presencia de ciertos analitos que necesitan llamas especiales. El instrumento habrá de tener mecheros que rápidamente puedan ser preparados para trabajar con llamas de distinta naturaleza, cuando así el caso lo requiera.

Afortunadamente, en la actualidad existen equipos que pueden enfrentarse con todos estos problemas. Al mismo tiempo, en los últimos años se han logrado grandes avances en ciertos aspectos de la instrumentación: Continuando en el uso de las llamas con procedimiento básico para la obtención de poblaciones de átomos libres de los analitos (realmente la llama es la forma más fácil, más económica y más reproducible para obtener poblaciones de átomos libres) (1), se ha introducido el uso de llamas de alta temperatura, que han tendido a evitar la producción de ciertos fenómenos de interferencia, que suelen presentarse con llamas de baja temperatura. Se ha intensificado el uso de lámparas de cátodo hueco como fuentes emisoras de radiaciones discretas y entre ellas se ha llegado a la preparación de lámparas de muy alta intensidad, estables y de larga vida. En la actualidad se encuentran lámparas manufacturadas para prácticamente todos los elementos de interés en determinaciones por absorción atómica.

Sistema de emisión

En las aplicaciones geoquímicas se necesitan en general fuentes de emisión discretas (lámparas de cátodo hueco) de alta intensidad, estables (bajo

(1) Las llamas pueden fácilmente recibir sub-muestras en forma líquida (disoluciones por suspensiones preparadas para la medida instrumental), que es la forma más homogénea en que pueden suministrarse las muestras al instrumento. Las submuestras sólidas llevan consigo baja reproducibilidad y pobre repetición de resultados, su preparación requiere mucho tiempo y se encuentran grandes dificultades en la preparación de patrones apropiados.

nivel de ruido y sin desviaciones o fluctuaciones notables) y de larga vida (tanto en trabajo como en a macenamiento). Se necesita también una fuente de alimentación suficientemente estable. Esto es, requerimiento imprescindible en el trabajo en haz simple («single beam operation»). Caso que se desee trabajar con doble haz («double beam operation»), debe escogerse éste simplemente para compensar variaciones accidentales de las lámparas o como base para el ahorro de vida efectiva de las lámparas, no para que también sirva de base de una compensación de las variaciones de la fuente de alimentación. Aun cuando el haz puede compensar las variaciones de la fuente de alimentación, es más conveniente que ésta sea estable de por sí, sin tener que confiar en que la estabilidad de la respuesta venga dada por la compensación del doble haz. Se precisa también que pueda efectuarse un intercambio rápido de las lámparas y, si es necesario, una alineación rápida de las mismas o, al menos, una rápida comprobación del alineamiento de las lámparas cada vez que una lámpara para otro analito es colocada en posición de trabajo. Por último, la fuente de alimentación debe permitir la regulación a voluntad de la corriente de alimentación de las lámparas, pues es sabido que la sensibilidad alcanzable es función de dicha corriente (ver más adelante) y es posible optimizar la respuesta analítica por variación a voluntad del operador de la corriente hasta alcanzar máximos de tamaño de señal.

Sistema de atomización

Se sobreentiende aquí por atomización la operación por la cual se liberan átomos libres de analito. Previa a esta operación ha de ser conseguida la dispersión de la muestra preparada en finas gotículas (nébula). Ello se consigue en el nebulizador. Para conseguir menor nivel de ruido en las señales finales, el nebulizador debe contribuir con el menor ruido posible. El nebulizador debe permitir: a) la obtención de una nebulización uniforme en corto y largo plazo; b) la consecución de un régimen de aspiración constante (medido en ml/min.); c) la aspiración de disoluciones de diferente contenido salino sin dar lugar a obstrucciones si las disoluciones son ricas en sólidos; d) la aspiración de suspensiones de sólidos de razonable tamaño de partícula; e) la resistencia a la corrosión para resistir sin deterioro la aspiración de disoluciones de alta acidez y de alto contenido salino, y f) el poder ser desarmado fácilmente para su inspección y limpieza en caso necesario. Como complemento es deseable que el aspirador del nebulizador permita un cambio de régimen de as-

piración, sobre todo si se ha de operar con disolventes orgánicos.

Modernamente se ha considerado como un paso definitivo en el sistema de atomización el uso de cámaras calentadas en los nebulizadores, pues con ello se han conseguido operaciones analíticas de alta sensibilidad. La nébula pasa por una cámara de nebulización calentada en donde se produce una

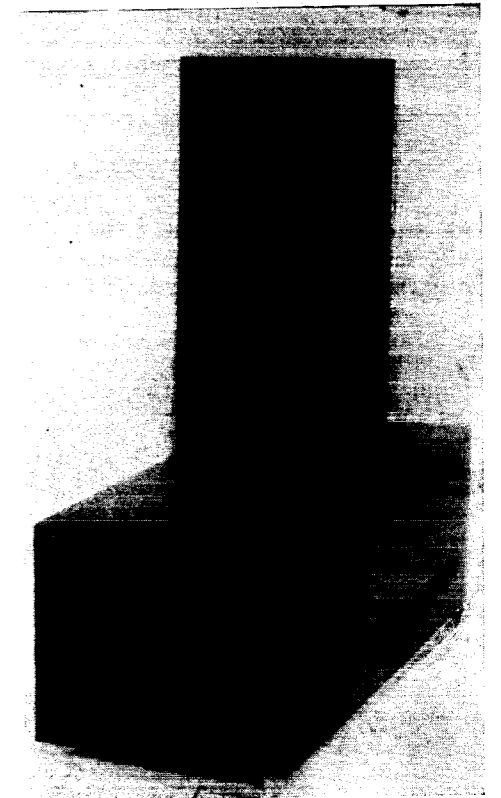


Fig. 3.—Mechero de flujo laminar Beckman (para operación en caliente y en frío).

evaporación instantánea, y luego es seguida de un condensador en donde el disolvente se condensa y se pierde por el desagüe. La nébula semi-seca, que emerge del condensador, es directamente conducida bajo la cabeza del mechero. Es rica en analito y se consigue así mucho mayor tamaño de señal analítica. Esto se ha conseguido en el uso del mechero de flujo laminar, que se muestra en la figura 3. La cámara de calentamiento es visible en la figura 4, seguida por el condensador, colocado bajo la cabeza del mechero.

Otros mecheros son más sencillos, tal como el mechero Autolam y el mechero Autolam-S (figuras 5 y 6), en los que no se usa cámara de calentamiento. El diseño de estos mecheros ha sido cuidadosamente estudiado para permitir la obten-

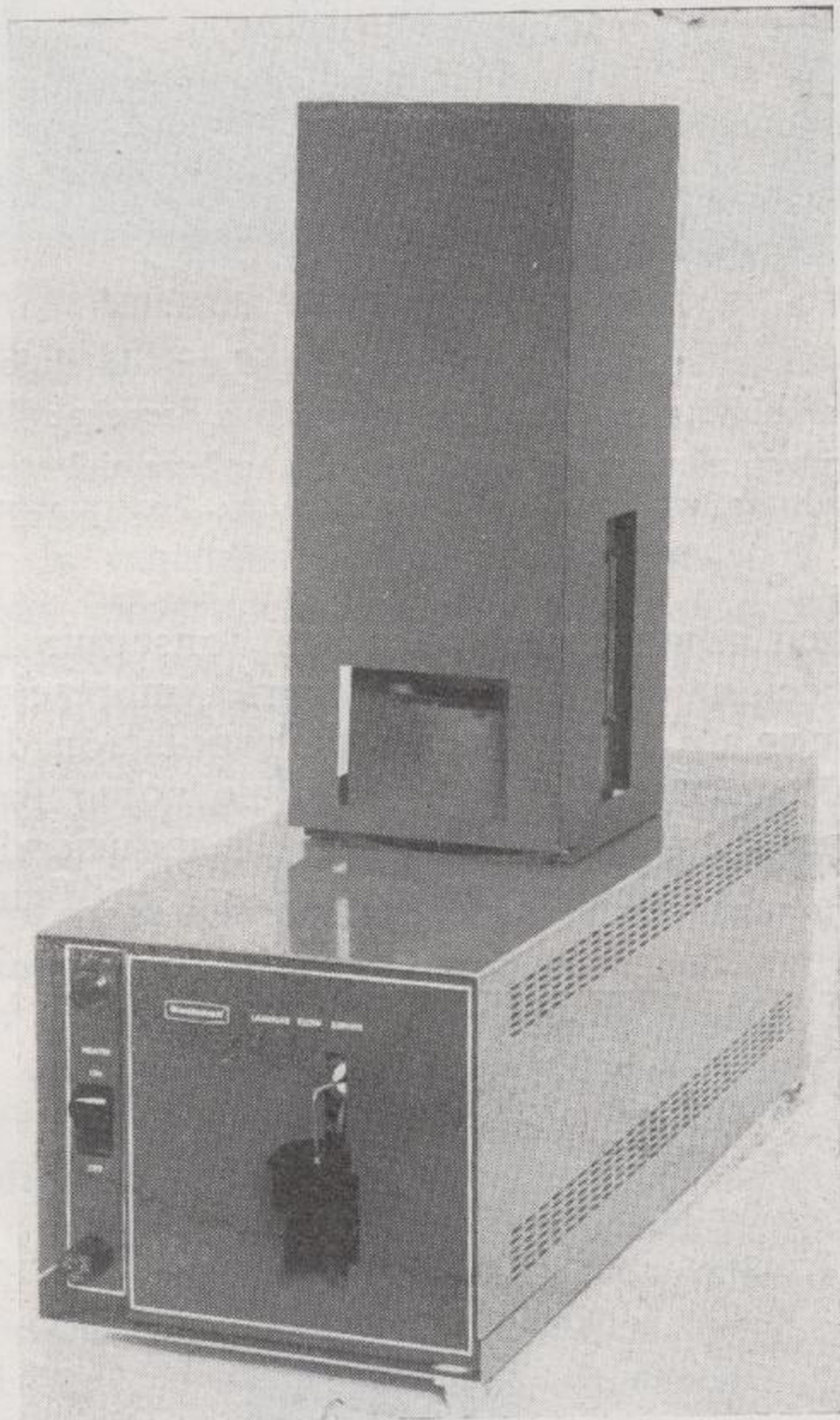


Fig. 3.—Mechero de flujo laminar Beckman (para operación en caliente y en frío).

ción de alta sensibilidad, incluso con nébula húmeda sin pre-concentración por eliminación de disolvente. Son fáciles de desmontar y de limpiar cuando es necesario.

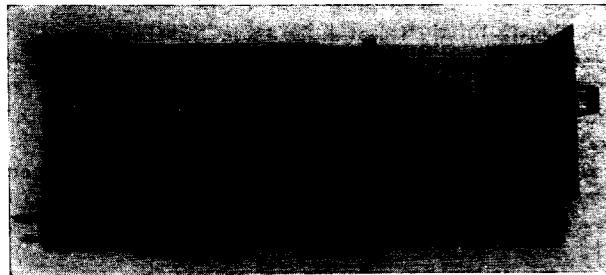


Fig. 4.—Vista interior superior del mechero de flujo laminar sin la cubierta metálica. De izquierda a derecha: Válvula de seguridad, cámara de condensación, cabeza del mechero, cámara de nebulización calentada y sección de nebulizador.

Es fácil comprender que para conseguir buena reproducción de resultados será imprescindible contar con un buen sistema de regulación de gases, tanto para el gas combustible como para el gas soporte. Junto a ello, para la seguridad del operador, es conveniente contar con artificios de



Fig. 5.—Mechero Autolam.

seguridad que eviten calados imprevistos o deterioros del mechero. El mechero de flujo laminar tiene una válvula de seguridad que extingue el combustible si cesa el suministro de gas soporte bajo una determinada presión límite. La misma

válvula va instalada en el mechero Autolam. El mechero de flujo laminar tiene también un interruptor que corta el suministro eléctrico del calentado de la cámara de nebulización cuando la temperatura sube por encima de un determinado valor, ya sea por obstrucción del sistema de refrigeración, o por corte accidental del suministro de agua de refrigeración.

En cuanto a la cabeza del mechero se podrán indicar algunos otros requerimientos: *a*) Posibilidad de intercambiar la cabeza para operar con diferentes mezclas gaseosas (los mecheros antes indicados tienen normalmente dos cabezas, una para aire-acetileno y otra para óxido nitroso-acetileno; con esta última se puede trabajar con una gran variedad de llamas sin peligro alguno para el ope-



Fig. 6.—Mechero Autolam-S.

rador); *b*) Resistencia a la corrosión; *c*) Facilidad de desmontarla y limpiarla cuando así se requiera, y *d*) Posibilidad de rotación para extensión de los intervalos dinámicos de concentración.

Con una combinación de mecheros que cumplan todas estas características, se puede afrontar una infinita variedad de problemas analíticos geoquímicos sin que el operador se encuentre limitado por el instrumento.

Sistema de selección

No es cierto que en la absorción atómica no se necesite gran dispersión en el sistema de selección, como tampoco es cierto que se necesite una excesiva dispersión. Muchas líneas analíticas pueden ser seleccionadas con un mínimo de dispersión, pero otras, muy próximas a otras líneas no absorbentes, han de ser cuidadosamente seleccionadas. En estos momentos, una adecuada dispersión y la variabilidad a voluntad de las anchuras de rendija, concede al operador todos los requisitos necesarios.

Sistema de fotodetección

Para más de un 95 por 100 de las determinaciones, un solo fototubo multiplicador es necesario y suficiente (por ejemplo, 1P28-A). Para los extremos de la escala de longitudes de onda puede resultar ventajoso el trabajar con otros fototubos multiplicadores (R-106 para el ultravioleta y R-136 para el rojo).

Bajo este epígrafe algo se puede decir también de los sistemas de registro de señales. El uso de registrador gráfico es muy conveniente, pues constantemente registra la historia de cada señal, mas el nivel del ruido a nivel de la disolución en blanco o disolvente a nivel de cada señal registrada. Sin embargo, la rapidez de lectura que se requiere en multitud de análisis en serie ha hecho que los fotometristas de llama prefieran el uso de lectores digitales. La introducción del sistema de retraso en la presentación de valores, más el sostenimiento de los valores (lecturas integradas) en el lector digital, ha sido una ventaja única. Aún supone otra ventaja más el poder registrar en el lector digital las concentraciones directamente. Tanto lecturas (absorbancias) como concentraciones, pueden ser inmediatamente impresas en los impresores conectados a los aparatos o convertidos estos valores en cintas perforadas que pasan directamente a computación electrónica.

REQUERIMIENTOS QUÍMICO-ANALÍTICOS

Realmente, muchos de los requerimientos químico-analíticos están condicionados por la calidad del instrumento que ha de emplearse. Por ejemplo, al pensarse en sensibilidad, instrumentos que sólo permitan alcanzar una baja sensibilidad en las determinaciones, obligarán al fotometrista de llama a efectuar concentraciones previas, mientras que los instrumentos que permitan alcanzar altas sensibilidades, le eliminarán esta fase previa en el

proceso preparativo de las disoluciones para la medida instrumental.

A continuación se enumerará una serie de características químico-analíticas y se incluirán una serie de conceptos que no son nuevos, puesto que corresponden a conceptos que se han empleado durante muchas décadas en química analítica. Se utilizan, no obstante, aquí, en su aplicación inmediata a los procesos de absorción atómica.

Sensibilidad

La sensibilidad es una característica analítica fundamental que se representa en química analítica instrumental como la capacidad de una operación analítica instrumental para identificar o determinar muy pequeñas cantidades o concentraciones de analito. Para una discusión completa de los conceptos de sensibilidad se recomienda al lector la consulta de las referencias 1 y 2. Las pruebas experimentales de laboratorio conducen generalmente al conocimiento de los denominados límites (límites cualitativos, cuantitativos, absolutos y relativos) a partir de los cuales se pueden calcular a su vez los verdaderos valores de sensibilidad. Es absurdo representar sensibilidad como p. p. m. o cualquier otra expresión de concentración. Las unidades de concentración sirven para representar límites (límites de concentración). Los valores de sensibilidad son valores inversos de los límites de concentración.

Definida la sensibilidad como una capacidad de una operación analítica instrumental, habrá de considerarse en los estudios de sensibilidad la operación instrumental entera, esto es, el analito, la matriz que lo acompaña, el instrumento y la técnica operatoria. La presencia de concomitantes puede variar la sensibilidad de la operación lo mismo que también pueden variarla una modificación voluntaria o accidental de los parámetros instrumentales.

Una alta sensibilidad es esencial en muchísimas aplicaciones geoquímicas. Si bien es verdad que algunos analitos se presentan en las muestras en altas concentraciones, y que, por tanto, es innecesaria alta sensibilidad en estas circunstancias, la mayoría de los analitos de interés se presentan en bajas concentraciones en las muestras originales. Desde luego, en estos casos, la concentración previa es una ayuda eficaz, pero es preferible poder disponer de alta sensibilidad instrumental para evitarse el tener que poner en práctica tales procedimientos. Es, por esta razón, por lo que los fotometristas de llama dedicados a problemas geoquímicos están tan interesados en la obtención de límites de concentración porcentuales (FCL) buenos (suficientemente bajos) y también buenos

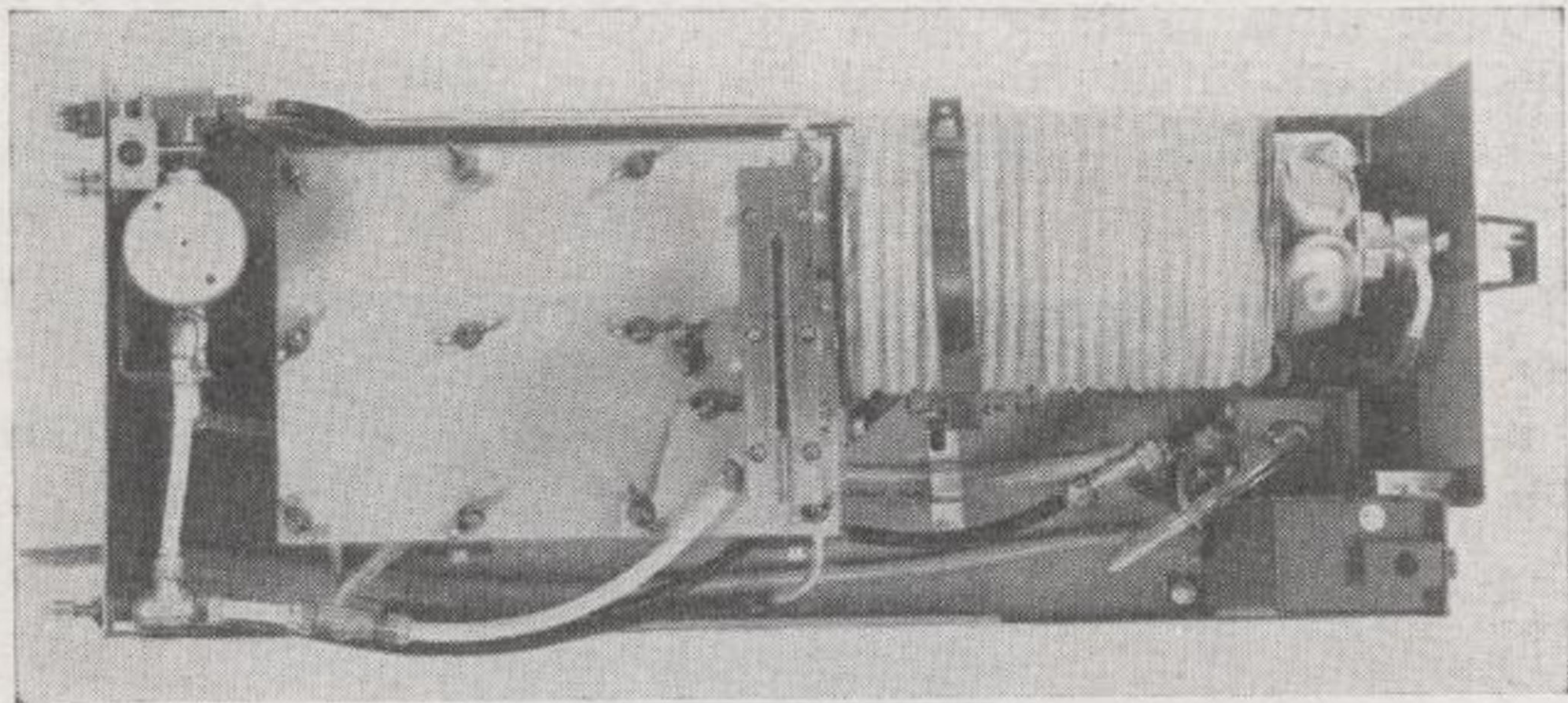


Fig. 4.—Vista interior superior del mechero de flujo laminar sin la cubierta metálica. De izquierda a derecha: Válvula de seguridad, cámara de condensación, cabeza del mechero, cámara de nebulización calentada y sección de nebulizador.

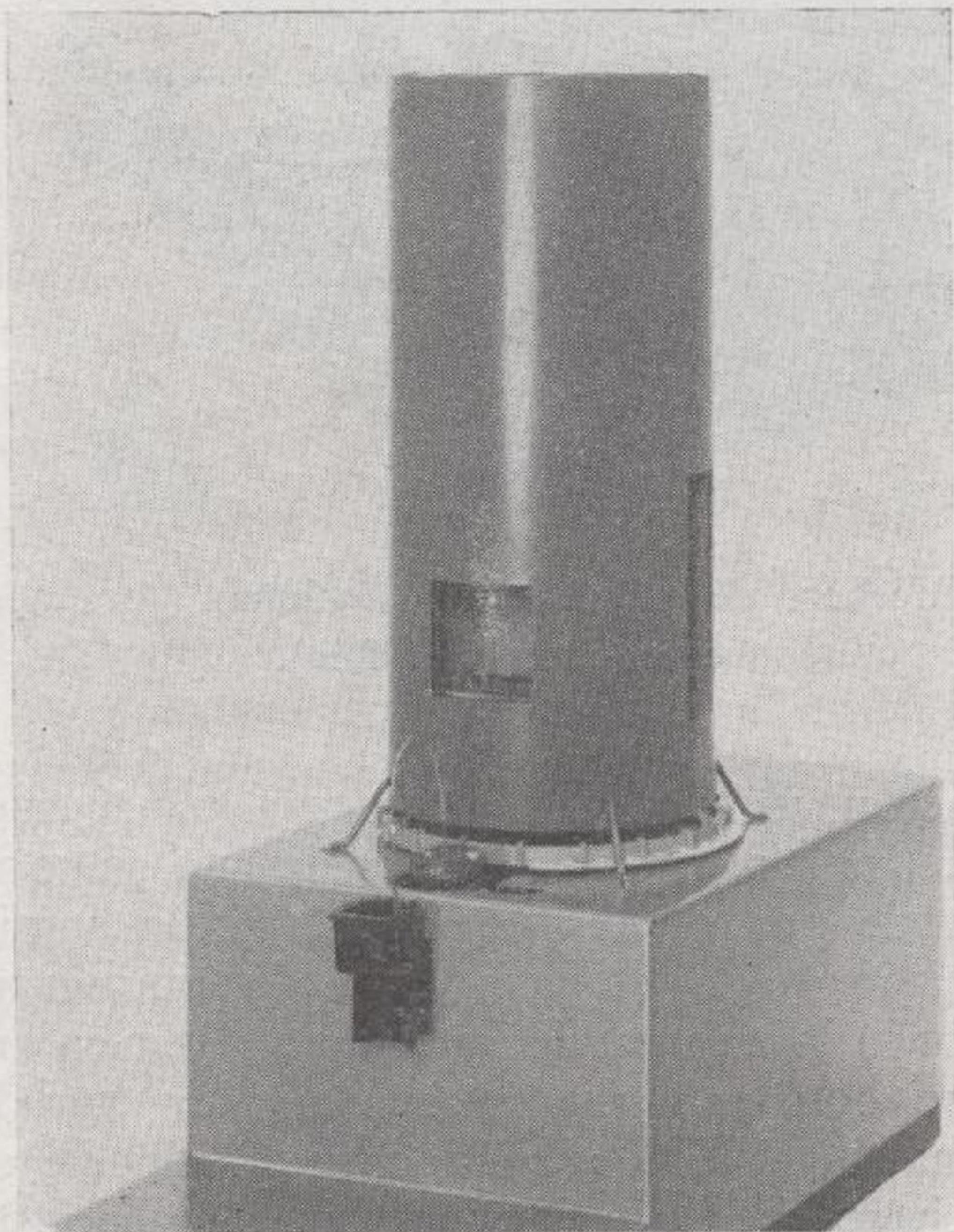


Fig. 5.—Mechero Autolam.

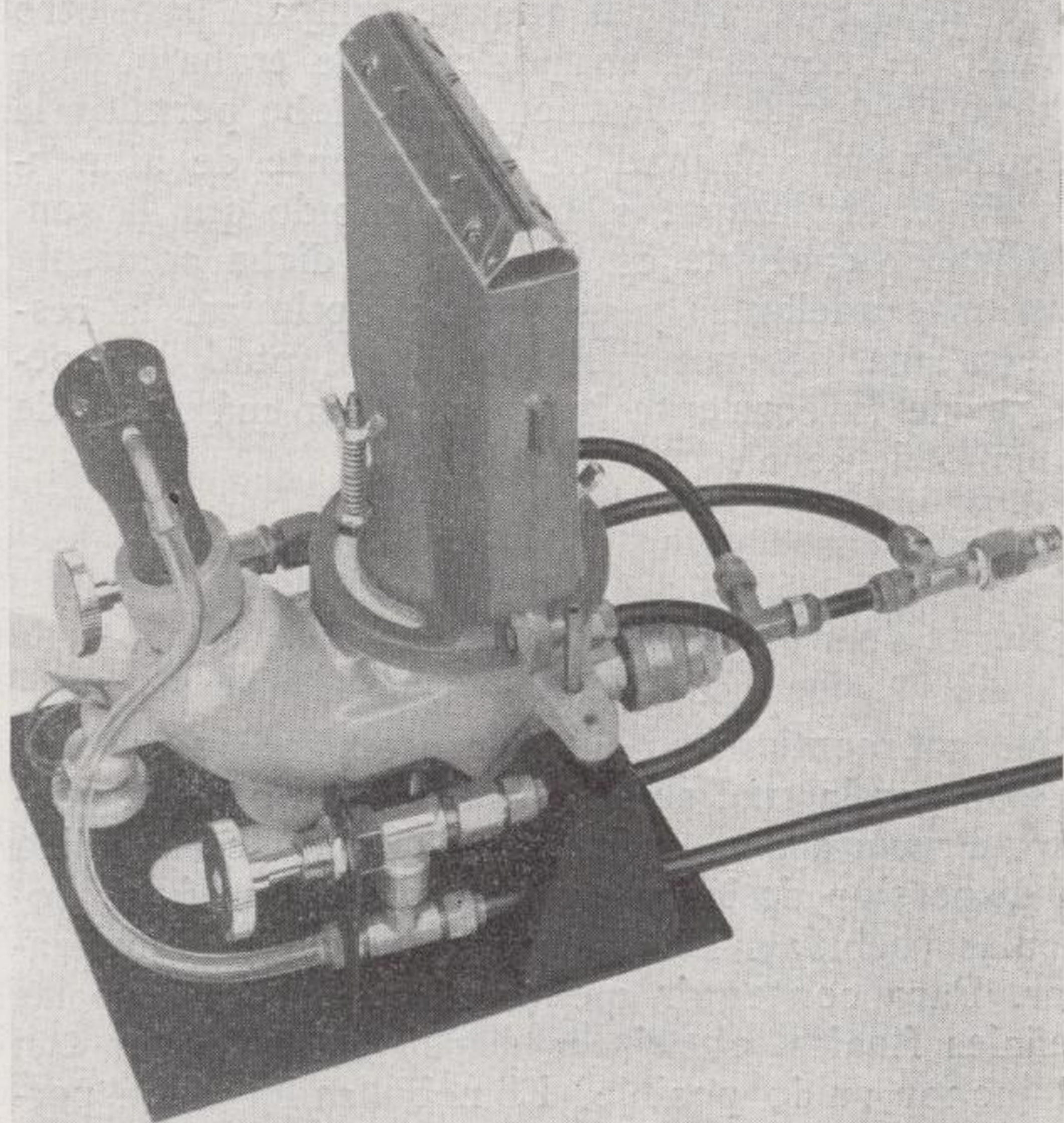


Fig. 6.--Mechero Autolam-S.

límites de concentración fluctuacionales (FCL) (suficientemente bajos también) (2).

Los fotometristas de llama interesados en problemas geoquímicos cuentan hoy con los resultados de muchos investigadores que han tratado por todos los medios a su alcance a aminorar los antedichos límites, y estos esfuerzos han servido también de base para el universal reconocimiento de la fotometría de llama por absorción atómica como uno de los métodos instrumentales de análisis que permiten alcanzar más alta sensibilidad.

El poder disponer de tablas de valores de PCL y de FCL, dan de inmediato la oportunidad de poder calcular: a) el tamaño de señal alcanzable cuando se trabaja con una concentración dada.

TABLA I

Valores de sensibilidad

Límites de concentración percentuales (ppm)
Llama de aire y acetileno
Mechero de flujo laminar

Elemento	Longitud de onda (Amstrongs)	PCL (ppm)	
		Paso simple	Paso triple
Arsénico	1937	0,68	—
Cadmio	2288	0,011	0,0042
Calcio	4227	0,031	0,017
Cinc	2139	0,0047	0,0017
Cobalto	2407	0,060	0,018
Cobre	3248	0,023	0,0092
Hierro	2483	0,028	0,011
Cromo	3579	0,025	0,015
Indio	3040	0,45	0,16
Magnesio	2852	0,0013	0,000038
Manganeso	2795	0,011	0,0043
Níquel	2320	0,050	0,022
Plata	3281	0,024	0,0085
Plomo	2833	0,20	0,055
Plomo	2170	0,065	0,027
Sodio	5890	0,0040	0,0023

(2) Para estos límites son válidas las siguientes definiciones:

PCL (Límite de concentración percentual): Concentración en p. p. m. del analito que origina una señal correspondiente al 1 por 100 de absorción bajo dadas condiciones operatorias.

FCL (Límite de concentración fluctuacional): Concentración en p. p. m. del analito que origina una señal correspondiente al ruido de cresta a valle obtenido en el nivel de 0 por 100 de absorción (disolución en blanco ajustada a 0 por 100 de absorción) bajo dadas condiciones operatorias.

b) la pendiente de las curvas de calibración; c) los límites superior e inferior de los intervalos dinámicos de concentración; e) la prolongación de los intervalos dinámicos de concentración; f) el nivel del ruido, y g) los valores de sensibilidad fluctuacional.

TABLA II

Valores de sensibilidad

Límites de concentración percentuales (ppm)
Llama de aire y acetileno
Mechero Autolam

Elemento	Longitud de onda (Amstrongs)	PCL (ppm) paso simple
Cadmio	2288	0,022
Calcio	4227	0,11
Cinc	2139	0,010
Cobalto	2407	0,50
Cobre	3248	0,048
Cromo	3579	0,095
Hierro	2483	0,069
Indio	3040	0,62
Magnesio	2852	0,0051
Manganeso	2795	0,081
Níquel	2320	0,38
Plata	3281	0,056
Plomo	2833	0,31
Sodio	5890	0,0067

En términos generales, los valores FCL son menores que los valores PCL, excepto cuando se trabaja en condiciones de alto ruido. En esta comunicación se incluyen algunas tablas que presentan como ejemplo algunos valores de PCL y de FCL recientemente obtenidos con los equipos descritos en la parte experimental: Tablas I, II, III y IV.

En la tabla V se han incluido algunos valores para elementos frecuentemente determinados en geoquímica por medio de llamas de óxido nitroso y acetileno. En la tabla VI se incluyen valores de FCL obtenidos también con la misma llama para ciertos elementos no tan frecuentemente determinados en problemas geoquímicos, pero también determinables y determinados en ciertas muestras.

Es muy conveniente (hasta se puede decir necesario) anunciar junto a los valores de FCL que se publican cuál es la constante de tiempo y la expansión de escala que se ha utilizado para la obtención de dichos valores. En todos los valores que se incluyen en estas comunicaciones no

TABLA III

Valores de sensibilidad

Límites de concentración fluctuacionales (ppm)
Llama de aire y acetileno
Mechero de flujo laminar

Elemento	Longitud de onda (Amstrongs)	FCL (ppm) paso simple 1 X, 10 seg.
Cadmio	2288	0,00080
Calcio	4227	0,016
Cinc	2139	0,00035
Cobalto	2407	0,0047
Cobre	3248	0,0010
Cromo	3579	0,0011
Hierro	2483	0,0038
Magnesio	2852	0,000061
Manganeso	2795	0,00075
Níquel	2320	0,0030
Plata	3281	0,0015
Plomo	2833	0,030
Plomo	2170	0,015
Sodio	5890	0,00035

TABLA IV

Valores de sensibilidad

Límites de concentración fluctuacionales (ppm)
Llama de aire y acetileno
Mechero Autolam

Elemento	Longitud de onda (Amstrongs)	FCL (ppm) paso simple 1 X, 10 seg.
Cadmio	2288	0,0012
Calcio	4227	0,0044
Cinc	2139	0,00064
Cobalto	2407	0,026
Cobre	3248	0,0025
Cromo	3579	0,0040
Hierro	2483	0,0060
Indio	3040	0,048
Magnesio	2852	0,00040
Manganeso	2795	0,0018
Níquel	2320	0,025
Plata	3281	0,0022
Plomo	2833	0,015
Sodio	5890	0,00060

se ha empleado expansión de escala (expansión de escala = 1 X). Se encuentran en preparación tablas completas de valores FCL para elementos determinables con llama aire-acetileno para cons-

tantes de tiempo de 0,5, 1, 2, 4 y 10 segundos de constante de tiempo. Como ejemplo se incluyen aquí las tablas correspondientes a los analitos cadmio, calcio y magnesio (Tablas VII, VIII y IX).

El fotometrista de llama habrá de hacer sus decisiones finales acerca de la extensión de los intervalos dinámicos de concentración y zonas apropiadas de lectura considerando la sensibilidad y la linealidad de las curvas analíticas de calibración. Como antes se dice, al tener que enfrentarse con analitos con amplio margen de variabilidad en concentraciones, habrá de disponer de equipos instrumentales que tengan la suficiente flexibilidad para variar las condiciones de sensibilidad del sis-

TABLA V

Valores de sensibilidad

Límites de concentración fluctuacionales (ppm)
Llama de óxido nitroso y acetileno
Mechero Autolam y mechero de flujo laminar

Elemento	Longitud de onda (Amstrongs)	FCL (ppm) Expansión de escala: 1 X Constante de tiempo 10 seg.	
		Autolam	LFB
Aluminio	3092	0,15	0,035
Molibdeno	3133	0,040	0,010
Vanadio	3184	0,090	0,044

tema y así poder trabajar con muy altas y muy bajas concentraciones del analito. Efectivamente, el fotometrista de llama tiene a su disposición muy diversos modos de variar la sensibilidad percentual de la operación analítica, lo que redundará en la conveniente variación del tamaño de señal. Por ejemplo, para *incrementar la sensibilidad*: uso de otras llamas, cambio de parámetros instrumentales (anchura de rendija, corriente de lámpara, elevación del mechero, presiones de los gases de combustión) y alargamiento de la celda de absorción (adaptadores de tubo largo y pasos múltiples); para *disminuir la sensibilidad*: uso de otras llamas, cambio de parámetros, acortamiento de la celda de absorción (rotura de la cabeza del mechero), uso de otras líneas y uso de operación en frío.

Es enormemente efectivo el uso de otras líneas que muestran menor absorptividad cuando se trata de disminuir la sensibilidad percentual. Como ejemplo se representan en las figuras 7 y 8 los resultados obtenidos en el estudio de diversas líneas analíticas de hierro y de cobalto. Las figuras muestran además la variación que sufre la respuesta analítica de estas líneas al variar la corriente de lámpara.

TABLA VI

Valores de sensibilidad

Límites de concentración fluctuacionales
Llama de óxido nítrico y acetileno
Mechero Autolam

Analítico	Longitud de onda A	Límites de concentración fluctuacionales, ppm Sin expansión de escala				
		0,5 seg.	1 seg.	2 seg.	4 seg.	10 seg.
Bismuto	2231	1,8	1,0	0,60	0,35	0,17
Boro	2497	2,4	1,4	0,78	0,45	0,22
Erbio	4008	2,8	1,3	0,60	0,28	0,10
Estaño	2863	16	8,5	4,5	2,4	1,0
Europio	4594	18	9,0	4,5	2,3	0,90
Gadolinio	3684	82	41	21	10	4,0
Germanio	2652	6 2	3,0	1,5	0,70	0,27
Hierro	2483	0,33	0,17	0,084	0,042	0,017
Neodimio	4634	160	80	40	20	8,0
Niobio	3349	160	90	50	30	14
Praseodimio	4951	19	9,1	4,6	2,4	0,90
Silicio	2516	13	6,9	3,6	1,9	0,79
Tántalo	2715	140	67	33	16	6,3
Wolframio	2551	50	27	15	7,8	3,4
Ytrio	4102	21	10	4,9	2,4	0,90

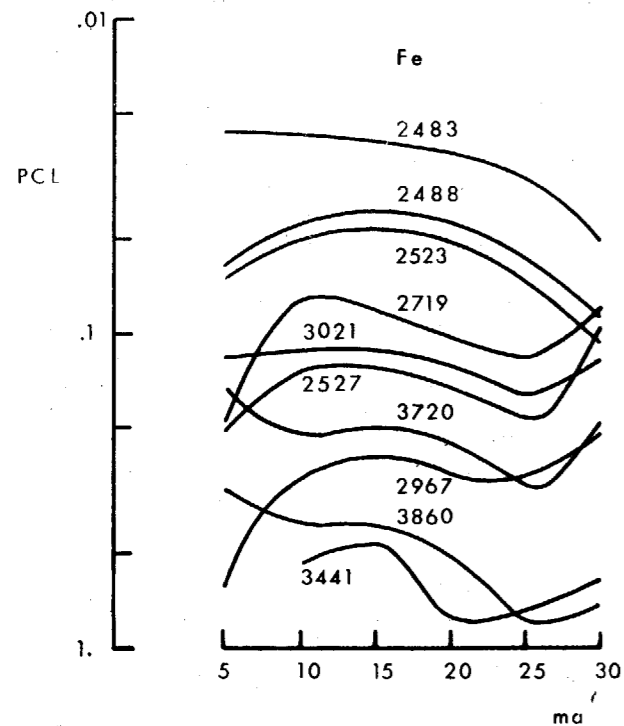


Fig. 7.—Límites de concentración percentuales (PCL) de diferentes líneas de hierro a distintos valores de corriente de lámpara en miliamperios.

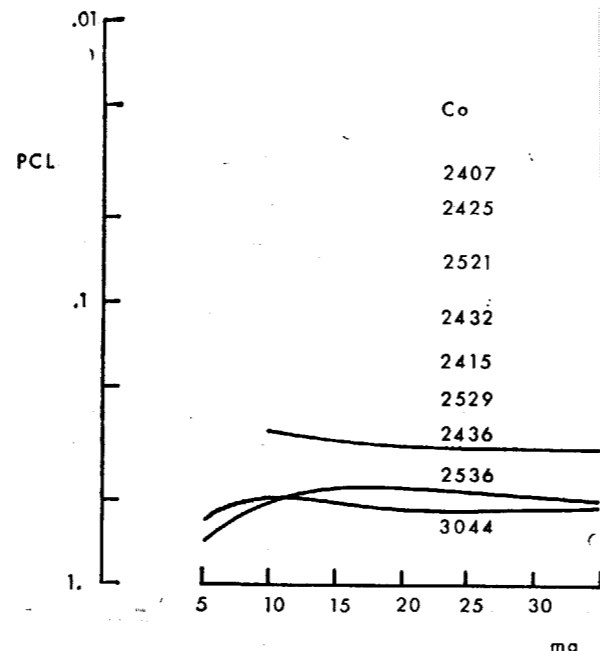


Fig. 8.—Límites de concentración percentuales (PCL) de diferentes líneas de cobalto a distintos valores de corriente de lámpara en miliamperios.

TABLA VII

Valores de sensibilidad

Llama de aire y acetileno
Elemento Cadmio
Longitud de onda 2288

Condiciones	Límites de Concentración Percentual (PCL)	Límites de Concentración (ppm)					
		Límite de Concentración Fluctuacional (FCL)					
		0,5 seg.	1 seg.	2 seg.	4 seg.	10 seg.	
LFB caliente dos pasos	SB	0,011	0,014	0,0072	0,0037	0,0019	0,00080
	DB	0,011	0,030	0,015	0,0076	0,0038	0,0016
LFB caliente un paso	SB	0,0042	0,010	0,0052	0,0026	0,0014	0,00060
	DB	0,0042	0,018	0,0090	0,0046	0,0024	0,00092
Autolam un paso	SB	0,022	0,14	0,083	0,047	0,026	0,013
LFB frío un paso	SB	0,085	0,024	0,012	0,0060	0,0030	0,0012

TABLA VIII

Valores de sensibilidad

Llama de aire y acetileno
Elemento Calcio
Longitud de onda 4227

Condiciones	Límite de Concentración Percentual (PCL)	Límites de Concentración (ppm)					
		Límite de Concentración Fluctuacional (FCL)					
		0,5 seg.	1 seg.	2 seg.	4 seg.	10 seg.	
LFB caliente un paso	SB	0,031	0,029	0,015	0,0076	0,0038	0,0016
	DB	0,031	0,12	0,058	0,030	0,015	0,0060
LFB caliente dos pasos	SB	0,017	0,038	0,017	0,0086	0,0043	0,0018
	DB	0,017	0,083	0,042	0,022	0,011	0,0044
LFB frío un paso	SB	0,16	0,34	0,17	0,087	0,044	0,017
Autolam un paso	SB	0,11	0,86	0,043	0,022	0,011	0,0044

TABLA IX

Valores de sensibilidad

Llama de aire y acetileno
Elemento Magnesio
Longitud de onda 2852

Condiciones	Límite de Concentración Percentual (PCL)	Límites de Concentración (ppm)					
		Límite de Concentración Fluctuacional (FCL)					
		0,5 seg.	1 seg.	2 seg.	4 seg.	10 seg.	
LFB caliente un paso	SB	0,0013	0,0012	0,00060	0,00030	0,00015	0,000061
	DB	0,0013	0,0020	0,0010	0,00050	0,00025	0,00010
LFB caliente dos pasos	SB	0,00057	0,00071	0,00036	0,00018	0,000093	0,000058
	DB	0,00057	0,0013	0,00036	0,00034	0,00017	0,000068
LFB frío un paso	SB	0,021	0,024	0,012	0,0060	0,0030	0,0012
Autolam un paso	SB	0,0051	0,0080	0,0040	0,0020	0,0010	0,00040

La rotación de la cabeza del mechero es también muy efectiva. Se ilustra en las figuras 9, 10, 11 y 12. Los valores representados en estas figuras corresponden a rotaciones de la cabeza del mechero entre 0° y 90°.

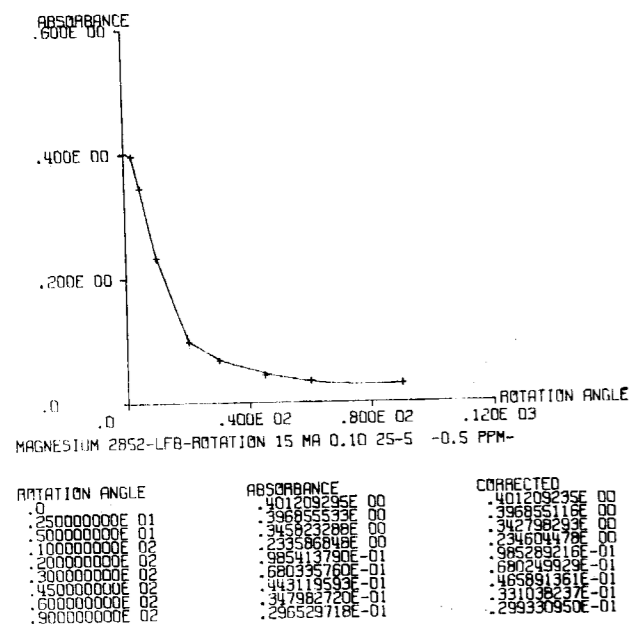


Fig. 9 a)—Efecto de la rotación del mechero. Calcio. Absorbancia en función del ángulo de rotación. 10 ppm Ca.

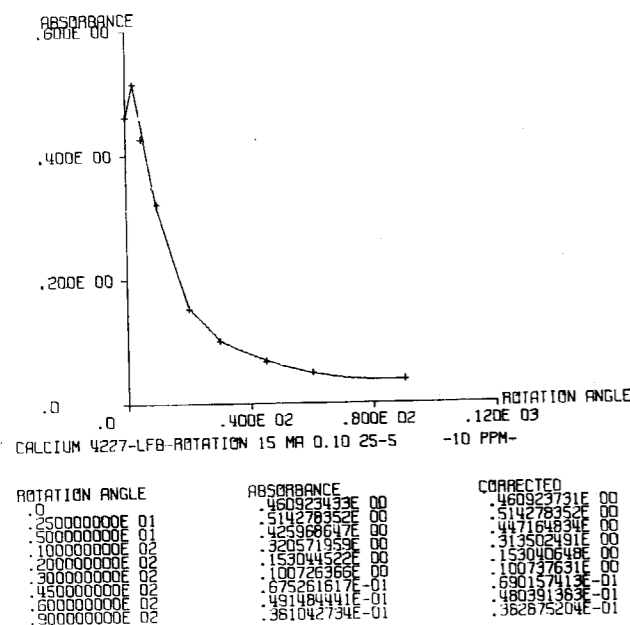


Fig. 9 b) Efecto de la rotación del mechero. Magnesio. Absorbancia en función del ángulo de rotación. 0.5 ppm Mg.

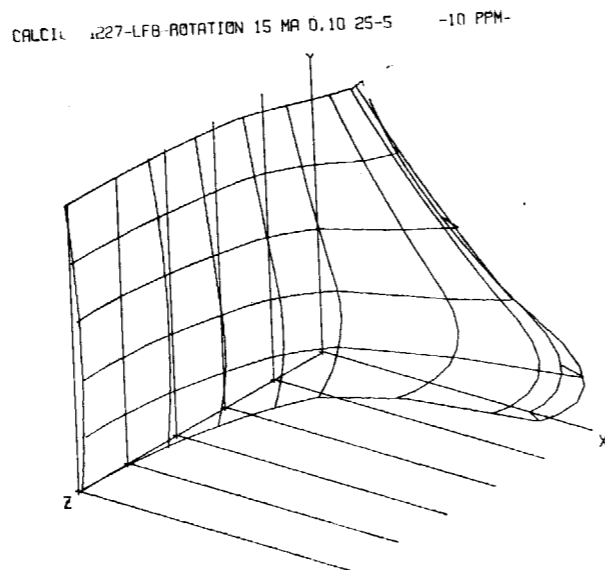


Fig. 10 a)—Perfil de rotación. Calcio. X, absorbancia; Y, elevación del mechero; Z, ángulo de rotación; 10 ppm Ca.

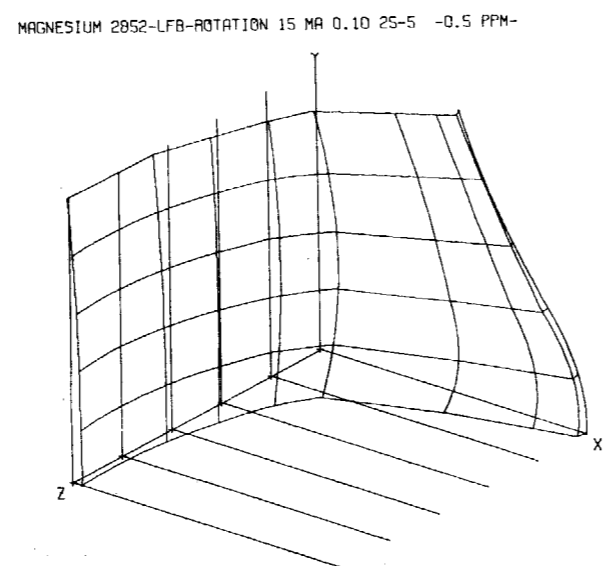


Fig. 10 b)—Perfil de rotación. Magnesio. X, absorbancia; Y, elevación del mechero; Z, ángulo de rotación; 0.5 ppm Mg.

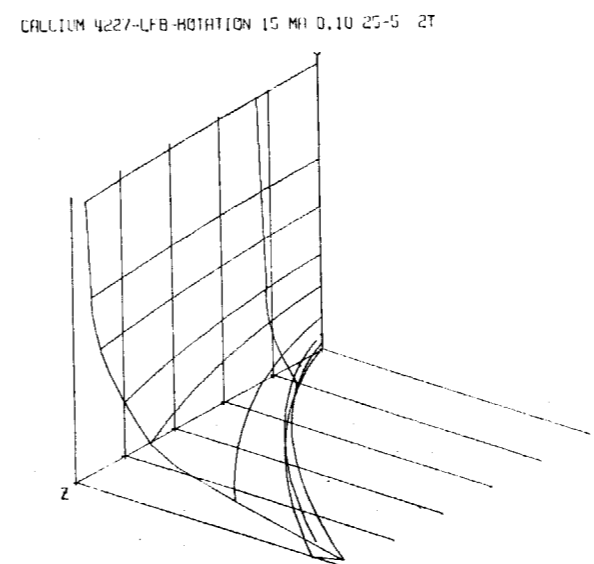


Fig. 11.—Perfil de rotación. Calcio. X, absorbancia; Y, ángulo de rotación; Z, concentración; Concentración: 0.20 ppm Ca.

Precisión

La precisión se representa en química analítica por la proximidad de los valores experimentales obtenidos en determinaciones repetidas a partir de una muestra que contiene una cierta concentración de analito. La precisión puede ser expresada numéricamente en química analítica por medio de desviaciones, desviaciones medias, desviaciones normales (σ o s) y desviaciones normales relativas, dadas en tanto por ciento. Los mismos conceptos pueden aplicarse en absorción atómica. Sin embargo, es conveniente hacer una clara distinción entre los términos reproducción de resultados por repetición de lectura (repeatability), que es la precisión calculada a partir de lecturas repetidas utilizando una sola muestra o sub-muestra aspirada varias veces en una misma sesión de trabajo, y la reproducibilidad (reproducibility), que es la precisión calculada desde el punto de vista de reproducción de valores experimentales a partir de una determinada muestra o sub-muestra, pero que se mide repetidamente en diferentes sesiones de trabajo, ajustando el instrumento cuidadosamente en cada una de las sesiones. En ambos casos se elimina el factor concentración si

se asume que las lecturas se obtienen utilizando siempre la misma disolución (lo que equivale a asumir que la concentración permanece teóricamente invariable). En las pruebas de repetición de resultados se considera que las condiciones experimentales permanecen invariables, mientras que en las pruebas de reproducibilidad se admite de hecho que habrá alguna variabilidad en las condiciones experimentales.

Hasta este momento no se ha dicho nada de las variaciones que pueden introducir la preparación de las muestras. En el caso particular de los problemas geoquímicos, al realizar las determinaciones analíticas, hay que considerar que la mayoría de las muestras originales necesitan una complicada preparación química en la fase de disolución, más algunas posteriores separaciones y/o concentraciones previas.

La manipulación química puede ser la causa de que se obtengan respuestas distintas cuando se examinan distintas partes alícuotas de una misma muestra. Si se calcula la precisión teniendo en cuenta estos diversos valores finales que incluyen la manipulación química más la medida instrumental, es posible que se llegue a la conclusión de que la *precisión total* es pobre. Por este motivo es preciso enjuiciar muy cuidadosamente los datos

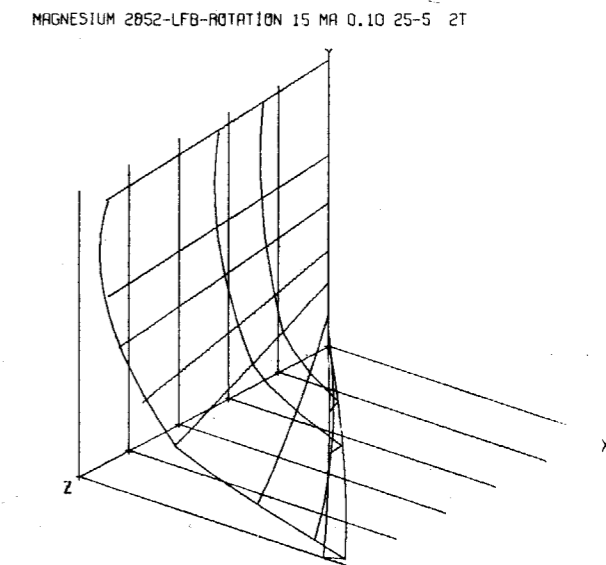


Fig. 12.—Perfil de rotación. Magnesio. X, absorbancia; Y, ángulo de rotación; Z, concentración; Concentración: 0.1 ppm Mg.

y hacer una correcta interpretación de ellos antes de justificar el instrumento como causa única de la falta de precisión. El proceso de muestreo en geoquímica a veces es muy difícil, pues, como bien se sabe, muestras muy similares obtenidas a partir de un área no muy extensa, da lugar a valores muy distintos. Cualquier falta de precisión que se observe en los resultados finales podría deberse igualmente a la contribución del proceso de muestreo. La contribución del instrumento en la falta de precisión puede mantenerse en un mínimo perfectamente aceptable siempre que se conserve el instrumento trabajando con aceptable estabilidad y se procure mantener lo más bajo posible su nivel de ruido.

Exactitud

La exactitud se representa en química analítica por la cercanía entre los valores experimentales y el valor que se considera como valor verdadero. Se aplica el mismo concepto en absorción atómica. Existe una correlación entre exactitud y sensibilidad, pues la exactitud depende del tamaño de señal y, para una concentración dada, la exactitud podrá ser mayor si la sensibilidad (sensibilidad porcentual) es mayor. Las lecturas deben ser hechas siempre que sea posible entre 25 y 70-80 por 100 de absorción. Aparte de la dependencia que tiene la exactitud de la sensibilidad alcanzable (se encuentra condicionada al tamaño de señal), la exactitud depende también del proceso de calibración, de la exactitud lograda en la preparación de los patrones de comparación, de la similitud entre las propiedades físicas y químicas (composición química) entre muestras y patrones de comprobación, pérdidas y/o contaminaciones durante la preparación de muestras, variaciones accidentales de los parámetros instrumentales durante las medidas, y por último, de los efectos interferenciales que no hayan sido compensados debidamente.

Puede verse fácilmente que el muestreo y la preparación de muestra pueden ser la causa de que se consiga baja exactitud cuando se emplee un cierto procedimiento analítico para muestras de tipo geoquímico. No obstante, se debe tratar, dentro de cuanto sea posible, de mantener la exactitud instrumental en un óptimo aparte de tratar de planear lo mejor posible también el tratamiento preliminar de las muestras.

Seguridad

La seguridad analítica viene dada por la exactitud y la precisión alcanzable. Los instrumentos

preparados para fotometría de llama por absorción atómica son instrumentos seguros desde el punto de vista analítico. Si se trabaja bien y cuidadosamente se consigue una exactitud correspondiente a errores del 0,5 al 2 por 100, y una precisión correspondiente a desviaciones normales relativas del 1 al 3 por 1.000. Estos valores son, en general, apropiados para la mayoría de las aplicaciones geoquímicas.

Versatilidad

Afortunadamente, los fotómetros de llama por absorción atómica son en la actualidad extremadamente versátiles. Las capacidades de variación de sensibilidad, intervalos dinámicos de concentración, la utilización de distintas clases de llama, el trabajo con diferentes tipos de solventes, disponibilidad de fuentes emisoras discretas y tan otras características ya mencionadas, subrayan en realidad la versatilidad de estos fotómetros. Esta versatilidad se extiende ante el hecho de que hay en fotometría de llama por emisión y en fotometría de llama por fluorescencia atómica.

Selectividad

La selectividad de las determinaciones por absorción atómica estriba no sólo en los sistemas de selección utilizados, sino en la índole del proceso de absorción mismo, a lo que se une la especificidad de los sistemas emisores.

Otros requerimientos

Los métodos de absorción atómica cumplen perfectamente los requerimientos de rapidez, tan altamente apreciada en las determinaciones antiguas en muestras geoquímicas, y de bajo costo de operación por unidad analizada. El proceso experimental es tan sencillo que puede ser aprendido por una persona sin entrenamiento previo en tan sólo materia de horas, y pueden ser efectuadas las determinaciones por persona a nivel de técnico de laboratorio.

La interpretación de resultados y planeamiento previo de procedimientos analíticos requiere, no obstante, persona a nivel profesional.

Cálculo de resultados

Es cierto que el cálculo de resultados en absorción atómica se puede hacer por medios m

nuales o con la ayuda de simples calculadoras o computadoras de mesa, pero cuando el número de resultados crece excesivamente, como se ha dicho anteriormente (párrafos bajo el epígrafe de parte experimental), el uso de computadoras es una ventaja extraordinaria, más aún, cuando es posible obtener directamente las gráficas automáticamente dibujadas, sin necesidad del tremendo trabajo de llevar manualmente los puntos expe-

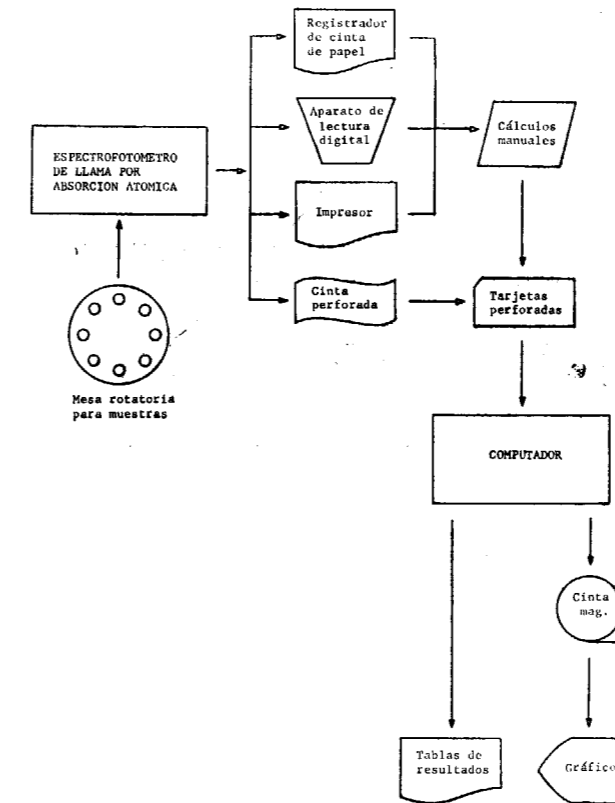


Fig. 13.—Secuencia de operaciones para la obtención de resultados finales tabulados y/o en forma de gráficas dibujadas automáticamente.

rimentales al plano del papel del dibujo y trazar manualmente las gráficas pertinentes.

En la figura 13 se reproduce en esquema la secuencia de operaciones que se han seguido en la obtención de gráficas automáticas. En la figura 14 se reproduce el visor empleado, y en la figura 15 se representa la máquina de reproducción automática de gráficas. Además de algunas de las figuras insertas en el texto, se añaden aquí como ejemplo algunas curvas de calibración (figuras 16, 17, 18 y 19), un perfil de llama y un perfil de presiones (figs. 20 y 21); todas estas gráficas correspondientes a distintos elementos de interés geoquímico.



Fig. 14.—Operación en el visor (IBM 2250 Model I Remote Display Scope). El visor se utiliza para la presentación, estudio y modificación de representaciones gráficas obtenidas a través de datos manipulando a través de las computadoras electrónicas. A la izquierda del visor, junto al teclado principal, se ve el teclado de mando.

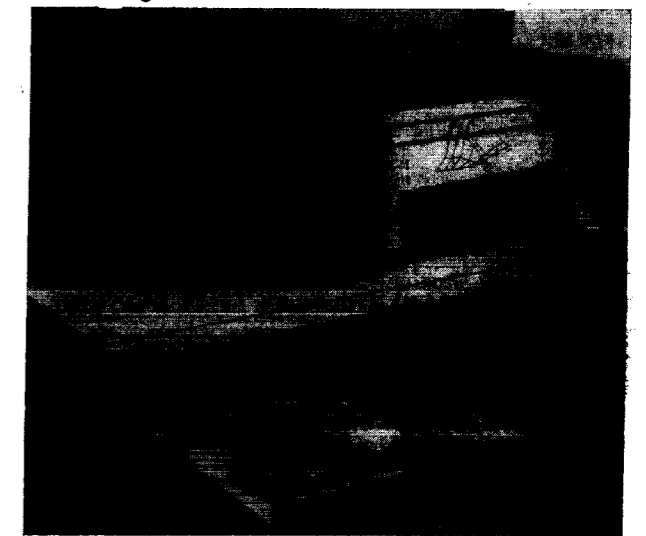


Fig. 15.—Aparato automático para la preparación de gráficas (Cal Comp Digital Plotter, Model 565, off-line via Cal Comp Model 470 tape system). Las gráficas se obtienen por medio del movimiento de la pluma de izquierda a derecha y viceversa, y la rotación del tambor en las dos direcciones.

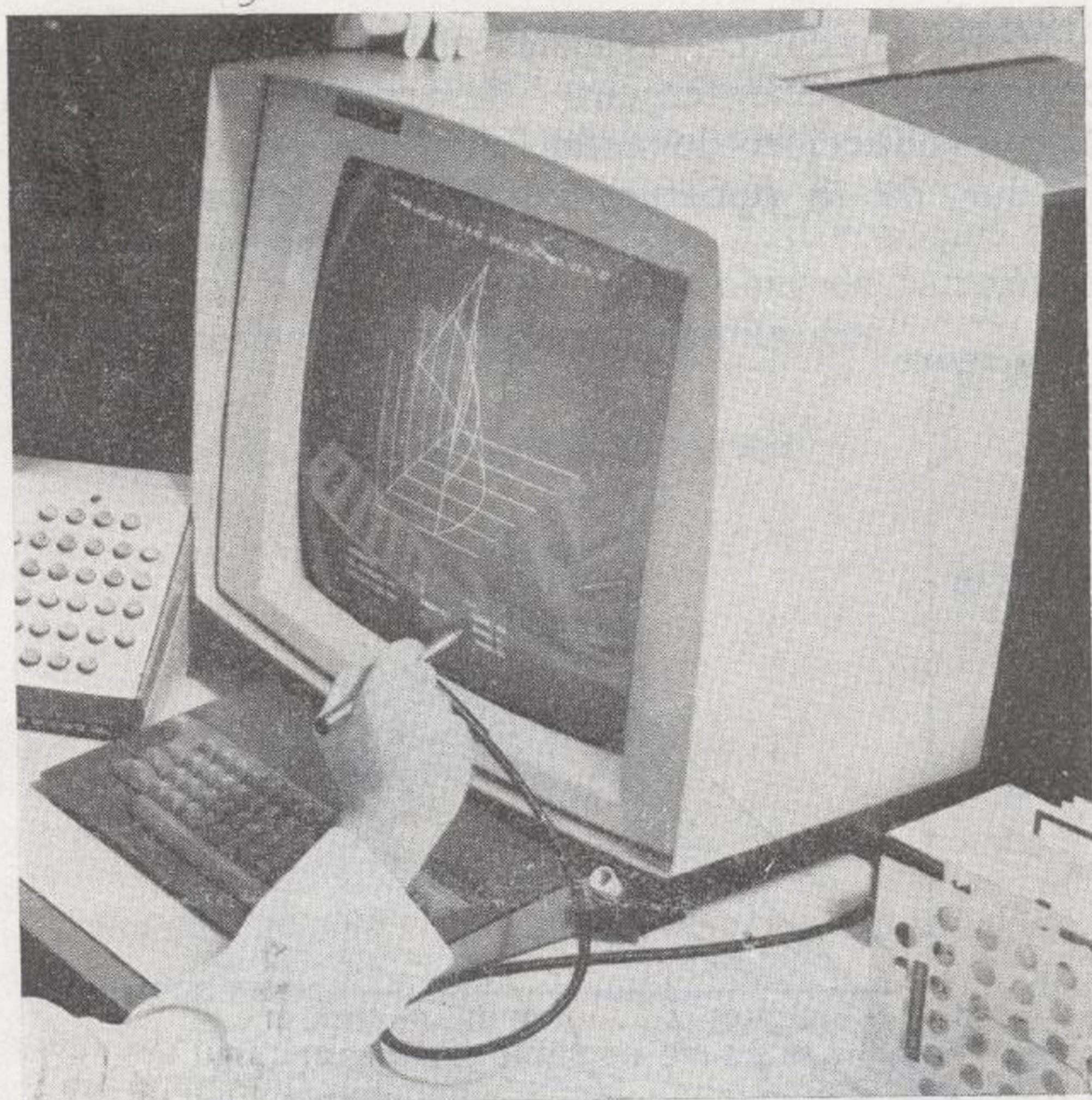


Fig. 14.—Operación en el visor (IBM 2250 Model I Remote Display Scope). El visor se utiliza para la presentación, estudio y modificación de representaciones gráficas obtenidas a través de datos manipulando a través de las computadoras electrónicas. A la izquierda del visor, junto al teclado principal, se ve el teclado de mando.



Fig. 15.—Aparato automático para la preparación de gráficas (Cal Comp Digital Plotter, Model 565, off-line via Cal Comp Model 470 tape system). Las gráficas se obtienen por medio del movimiento de la pluma de izquierda a derecha y viceversa, y la rotación del tambor en las dos direcciones.

Merece mención especial el hecho de que instrumentos recientemente desarrollados permiten la reproducción de estas gráficas en microfilm, lo que da la oportunidad de que los resultados

no muy extendido aún en la preparación de mapa geoquímicos regionales y generales. En este tipo de aplicación, cada estación puede generar multitud de datos analíticos por intermedio de varios fotómetros de llama por absorción

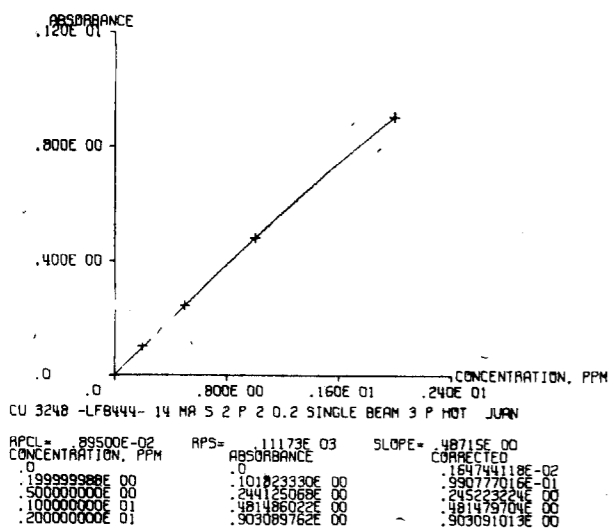


Fig. 16.—Curva de calibración analítica. Arsénico.

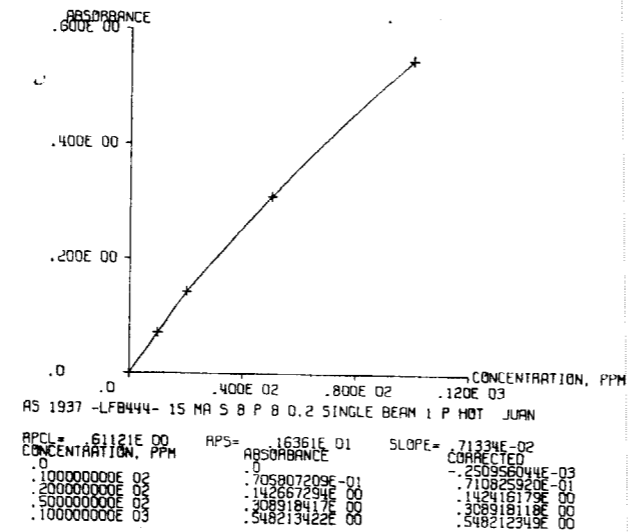


Fig. 18.—Curva de calibración analítica. Cobre.

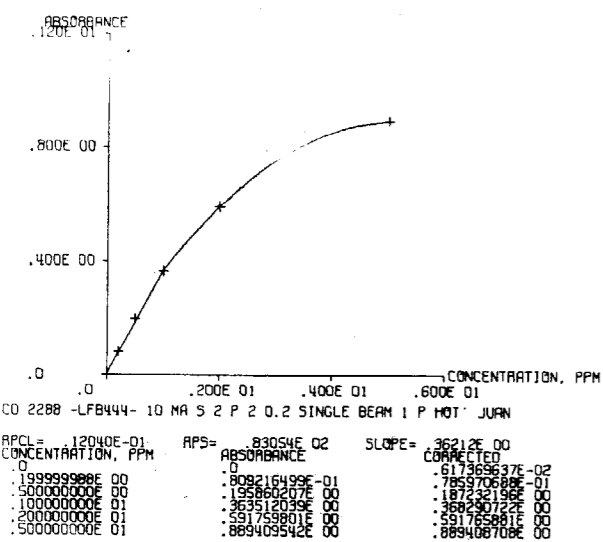


Fig. 17.—Curva de calibración analítica. Cadmio.

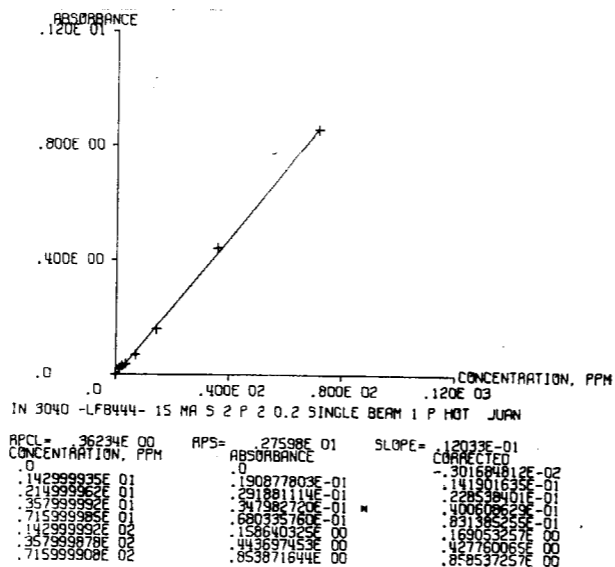


Fig. 19.—Curva de calibración analítica. Indio.

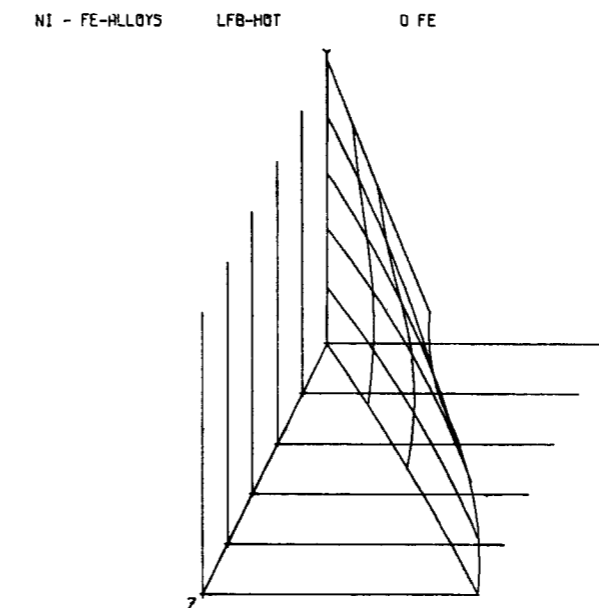
pueden proyectarse de inmediato en conferencias y cursos de entrenamiento.

Una aplicación inmediata de este tipo de cálculo y representación automática de gráficos en problemas geoquímicos, es la elaboración de mapas geoquímicos, ya usado hace poco para mapas de prospección minera de yacimientos de oro, pero

atómica, suministrando valores de concentración de cientos de muestras para diversos analitos. Estos datos pueden pasar a la computadora, trabajando en conexión con la máquina reproductora automática y obtener así en pocas horas mapas geoquímicos con contornos de concentración totalmente terminados para su publicación.

Determinación específica de analitos

La mayoría de los analitos que frecuentemente han de ser determinados en estudios geoquímicos están ya perfectamente estudiados en cuanto a su conducta analítica. Al ser considerados en

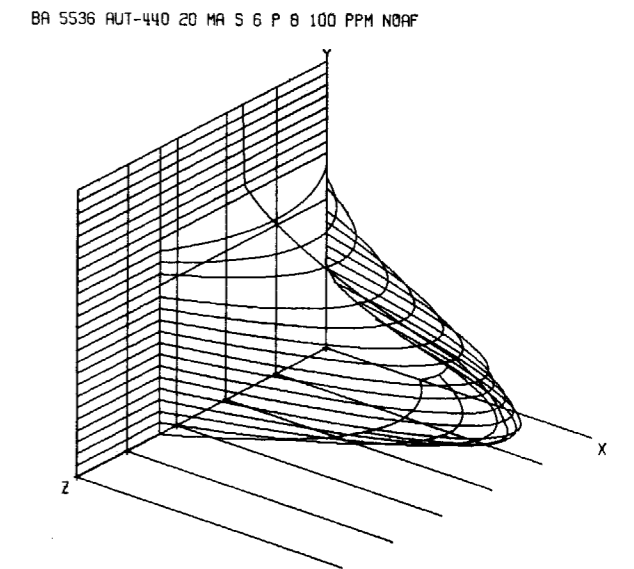


	MIN.	MAX.
X ABSORBANCE	.0	.3665E 00
Y HEIGHT, INCHES	.0	.1000E 01
Z CONCENTRATION, PPM	.0	.2000E 01

Fig. 20.—Perfil de llama. Niquel. X, absorbancia; Y, elevación del mechero; Z, concentración; Concentración 0.2 ppm Ni

las sub-muestras preparadas para ser aspiradas por el fotómetro (disoluciones que generalmente contiene una diversidad de componentes), su conducta puede variar notablemente por efecto de la matriz. La respuesta de la sub-muestra será función de la composición química de dicha sub-muestra. Su composición química vendrá originada por todos o parte de los componentes originales de la muestra, más los reactivos introducidos durante su preparación química. Han de esperarse interferencias químicas y físicas. Los fotometristas de llama habrán de estar preparados para hacerles frente por eliminación o compensación y evitar en lo posible las pérdidas de sensibilidad. En muchos problemas geoquímicos una conveniente dilución es el procedimiento más recomendable (siempre que así lo permita la concentración originaria del analito bajo determinación). Cuando ni la dilución ni el uso de llamas

de alta temperatura puedan resolver el problema de interferencias, habrá de pensarse en separaciones o en adiciones (sin previa separación) de liberadores, protectores, supresores de ionización, amortiguadores, etc., es decir, aditivos que compensen en alguna forma el cambio de tamaño de señal producido por los concomitantes.



	MIN.	MAX.
X	.0	.1427E 00
Y HEIGHT, MM	.0	.2500E 02
Z FUEL PRESSURE, PSI	.2000E 01	.5000E 01

Fig. 21.—Perfil de presiones. Bario. X, absorbancia; Y, elevación del mechero; Z, presión del gas combustible; Presiones: 2 a 5 libras por pulgada cuadrada.

Muchos analitos son determinables en muestras geoquímicas. A fin de dar una idea de alguno de los problemas estudiados hasta el momento presente se incluye una tabla (tabla X), en la que se enumera junto a cada analito los tipos de muestra en que ha sido determinado. Referencias específicas de los trabajos de investigación pueden encontrarse consultando las tablas de referencias incluidas en dos publicaciones correspondientes a las referencias 1 y 3 de esta contribución.

CONCLUSIONES

El método de fotometría de llama por absorción atómica cumple perfectamente todos los requerimientos instrumentales y químico-analíticos exigibles para un método que haya de ser empleado en la determinación de analitos de naturaleza me-

TABLA X
Aplicaciones analíticas

ANALITOS	MUESTRAS ORIGINALES
Aluminio	Minerales, rocas.
Antimonio	Concentrados.
Cadmio	Biotitas, feldspatos, minerales, concentrados de esfalerita, aguas.
Calcio	Biotitas, carbón, cenizas de carbón, feldspatos, materiales geológicos varios, lavas, minerales, rocas diabásicas y graníticas, rocas silíceas, aguas
Cesio	Rocas.
Cinc	Lavas, minerales, cuarzo, rocas, silicatos, aguas, aguas marinas.
Cobalto	Biotitas, feldspatos, minerales, rocas, sedimentos marinos, aguas, aguas marinas.
Cobre	Salmueras, muestras de perforación, lavas, minerales, minerales de hierro, piritas, cuarzo, rocas y rocas silíceas, sal silicatos, aguas, aguas marinas.
Cromo	Rocas, aguas.
Estaño	Concentrados, minerales.
Estroncio	Biotitas, salmueras, feldspatos, minerales, aguas, aguas marinas.
Hierro	Biotitas, cenizas de carbón, feldspatos, lavas, minerales, cuarzo, rocas diabásicas y graníticas, rocas silíceas, sedimentos marítimos, silicatos, aguas, aguas marinas.
Litio	Minerales, cuarzo, rocas, aguas, aguas marinas.
Magnesio	Biotitas, carbón, cenizas de carbón, feldspatos, lavas, minerales, rocas carbonatadas, silíceas, diabásicas y graníticas, silicatos, aguas, aguas marinas.
Manganeso	Minerales, rocas, rocas diabásicas y silíceas, rocas silíceas, aguas, aguas marinas.
Mercurio	Jaspe, rocas, suelos.
Molibdeno	Minerales, rocas, aguas.
Níquel	Biotitas, feldspatos, lavas, minerales, rocas, sedimentos marinos, aguas, aguas marinas.
Oro	Minerales, cuarzo, rocas carbonatadas, disoluciones de elaboración de minerales.
Plata	Concentrados, minerales, minerales de plomo, cuarzo, rocas, aguas.
Plomo	Salmueras, concentrados, fluoespato, minerales, rocas, silicatos, aguas, aguas marinas.
Potasio	Biotitas, salmueras, cenizas de carbón, feldspatos, lavas, minerales, rocas diabásicas, graníticas y silíceas, sal, aguas, aguas marinas.
Rubidio	Biotitas, feldspatos, minerales, rocas, aguas, aguas marinas.
Selenio	Galenas.
Silicio	Minerales, rocas.
Sodio	Biotitas, cenizas de carbón, feldspatos, lavas, piedras calizas, minerales, rocas diabásicas, graníticas y silíceas, aguas.
Teluro	Jaspe.
Tierras raras	Rocas.
Titanio	Silicatos, rocas.
Vanadio	Rocas, aguas

tánica y semi-metálica en problemas geoquímicos. Las determinaciones pueden ser hechas con suficiente sensibilidad, precisión, y exactitud, de forma rápida y a bajo costo de operación. Es posible acelerar el cálculo de resultados y la presentación de representaciones gráficas mediante procedimientos de computación electrónica y uso de máquinas automáticas de reproducción de gráficos. El método es plenamente adecuado para ser usado como método auxiliar en la obtención de resultados analíticos para la preparación de mapas regionales o generales geoquímicos.

AGRADECIMIENTOS

El autor agradece al Boletín Geológico y Minero del Instituto Geológico y Minero de España el honor concedido a esta contribución para su esmerada publicación en sus páginas y su difusión a través de los programas de distribución de publicaciones del citado Boletín. El autor agradece también a Beckman Instruments, Inc. su autorización para reproducir en

esta contribución materiales gráficos y datos numéricos que complementan las discusiones incluidas en el texto, y al Sr. Martín E. Roth su colaboración en la obtención de datos experimentales.

REFERENCIAS

- (1) RAMÍREZ-MUÑOZ, J.: *Atomic-absorption spectroscopy and analysis by atomic absorption flame photometry*, «Elsevier Publishing Company», Amsterdam, 1968.
- (2) — — *Talanta*, 13, núm. 1, 87 (1966).
- (3) — — *Comunicación presentada al XV Colloquium Spectroscopicum Internationale*, Madrid, 26-30 de junio, 1969 (en prensa: «Adam Hilger Ltd.», Londres).
- (4) — —, J. L. MALAKOFF and C. P. AIME: «Anal. Chim. Acta», 36, núm. 3, 328 (1966).
- (5) MALAKOFF, J. L.; J. RAMÍREZ MUÑOZ and C. P. AIME: «Anal. Chim. Acta», 43, núm. 1, 37 (1968).
- (6) — —, — — and SCOTT, W. Z.: «Anal. Chim. Acta», 42, número 3, 515, (1968).

The role of optical spectrochemical and X-ray fluorescence methods in the study of the composition of meteorites

by L. H. AHRENS and H. VON MICHAELIS (*)

As a result of the tremendous development of Space Research, meteorites have assumed exceptional scientific importance. In fact, no other single type of naturally occurring material provides us with so much and such a variety of scientific information. This includes the determination of the age of the solar system, knowledge of the effects of cosmic rays on matter and the nuclear (spallation) reactions that occur when heavy nuclides are bombarded by cosmic rays. Many new and unusual minerals have been discovered, and some of the structures found in the so-called carbonaceous chondrites are being studied as a possible source of information about the origin of life. From the chemical composition of meteorites, information is provided which is vital for studies of the cosmic and solar system abundances of the elements. Important inferences are being made about the origin and evolution of the components of the solar system, including the moon, which are also relevant to our concept of the earth's structure and origin.

Meteorites are naturally of interest in themselves, and warrant a complete study on its own which is usually referred to as «Meteoritics».

The emphasis in this paper is on the chemical composition of meteorites, in particular the extremely important roles that optical spectrochemical and X-ray fluorescence methods have played in providing quantitative abundance data. Finally, we wish to indicate how some of the very accurate and precise data provided by X-ray fluorescence techniques are vitally influencing our thinking on theories of origin of the solar system.

We wish to emphasize another point also—most of us are aware of standard (reference) silicate rocks, beginning in 1951 with granite G-1 and dolerite W-1 (1). Little did we realise, however,

that nature had provided us with some other excellent silicate «standards», in the form of meteorites, a secret which only revealed itself recently when analytical data reached a very high level. Aside from standard rocks, stony meteorites are excellent material for stringently testing the accuracy of analytical data.

As this article is addressed to the analytical chemist, a little background information about meteorites may be helpful.

Briefly, meteorites may be divided into three major groups: the irons, the stony irons and the stones. Almost 2,000 separate meteorites are known and of these stones are by far the most common which is one of the reasons that particular importance is attached to them. The stones in turn may be divided into two main groups—the chondrites and the achondrites—which are distinguished from each other by the absence or presence of chondrules which are small spherical structures that occur in the chondrites with a variable frequency.

The most common achondrites are the basaltic achondrites which in composition resemble the terrestrial basalts, although there are distinct chemical differences. The results of the Surveyor probes, indicate that the composition of the moon's surface is probably similar to that of these meteorites.

About 90 % of all stony meteorites are chondritic. They are composed mainly of silicates, but also contain significant amounts of two other phases, sulphide and metal. Nine different types of chondrites can be distinguished on the basis of chemical composition and mineralogy: carbonaceous types 1, 2 and 3; enstatite type 1 and 2, and an intermediate type; the high iron, low iron and very low iron sub-groups of common chondrites.

Let us now begin to survey the striking contribution that optical spectrochemical and X-ray

fluorescence methods have made and still are making toward our knowledge of the composition of these exciting objects that reach this planet from outer space. There are two main aspects to this which will be discussed separately;

(a) COSMIC ABUNDANCES OF SOME RARE ELEMENTS

Some of the first optical spectrochemical work carried out on stony meteorites goes back to the beginning of the 1930's. Though semiquantitative, these procedures produced for the first time, reasonable estimates of the abundances of many of the relatively rare elements in meteorites and provided therefore some indication of their cosmic abundances. Cathode-layer excitation procedures, as developed mainly by Mannkopf and Peters at Göttingen, were used. It should be recalled too that during this period—early to middle 1930's—X-ray fluorescence procedures were employed for the determination of some of the rarer elements, notably the rare earths, in silicate rocks and sediments.

(b) ACCURATE DETERMINATION OF THE RELATIVELY ABUNDANT ELEMENTS

A second major development on the chemical composition of meteorites arose also as a result of the application of optical spectrochemical procedures in the early 1950's at the Massachusetts Institute of Technology.

Since the mid-19th century meteorites have been analysed by a large number of analysts using mainly classical wet chemical methods to determine the relatively abundant elements. The data so provided, has twice been reviewed extensively, first by Brown and Patterson (2) and later by Urey and Craig (3). These authors concluded that the spread of data for a given element varied inversely with the average concentration of the element. In other words the observed 'spread' of analytical data for elements less abundant than about 5 % increased remarkably with decrease in concentration. D. C. arc spectra of some twenty chondritic meteorites demonstrated in a most striking fashion, two things. First, the spread of concentration of the elements that had been measured in this suite of chondrites (Li, Na, K, Rb, Ti, Sc, Sr, Br Zr as well as others), was far less than had hitherto been thought. (Ahrens et al (4), Pinson et al 5)). Second, the supposed inverse correlation between variation and concentration of an element was false and due (with only a few exceptions) entirely to analytical error (Ahrens (6)).

X-ray methods applied particularly in Cape Town on meteorites since 1968 have carried our knowledge of their chemical composition much further. The analytical results reviewed here have been published by von Michaelis et al (1). As a result of the great improvement in the X-ray fluorescence method described by Norrish and Hutton (8), all the relatively abundant elements can be determined in stony meteorites with remarkable accuracy.

We shall now consider some sets of data mainly in the form of histograms, to illustrate the excellent quality of these new data and then briefly indicate several features, hitherto unknown, which have been revealed because of the improvement of the quality of the data. Finally, a few implications of these observations will be discussed; these implications are discussed more fully by Ahrens and von Michaelis (9) and von Michaelis (10).

COMPARISONS OF DATA

In figs. 1-4, data obtained in Cape Town, on Ca, Al, P and Ti, in the two groups of common chondrites are compared with other data from the literature. H. B. Wüik's data has been singled out as he is generally regarded as one of the best meteorite analysts who has produced a large number of data using classical methods of chemical analysis. These comparisons therefore reflect the limitation of classical methods for determining elements at concentration levels less than a few percent. They also clearly indicate the progress that has been made during the last decade in analytical methods for silicate materials.

Analytical data on Ca are shown in fig. 1. The enormous 'spread' of the selected analyses of Urey and Craig (3) is due entirely to analytical error. The almost discrete difference between the H— and L— group common chondrites observed when the new data produced in Cape Town are used is completely masked by the imprecision of the three other sets of data. There are two reasons for the apparent reduction of the spread of the new data compared with that of Nichipoduk et al. (11) who also used X-ray fluorescence. First, the new data were obtained by means of the technique described by Norrish and Hutton (8) which experience has shown to be highly accurate; this stems from the fact that corrections are made for interelement effects. Second, particular attention was devoted to sampling and sample preparation of the chondrites in this work and it is possible that the method employed here is an improvement on that of Nichiporuk et al. Meteorites are notoriously difficult to sample satisfactorily because of their heterogeneity.

(*) Department of Geochemistry, University of Cape Town.

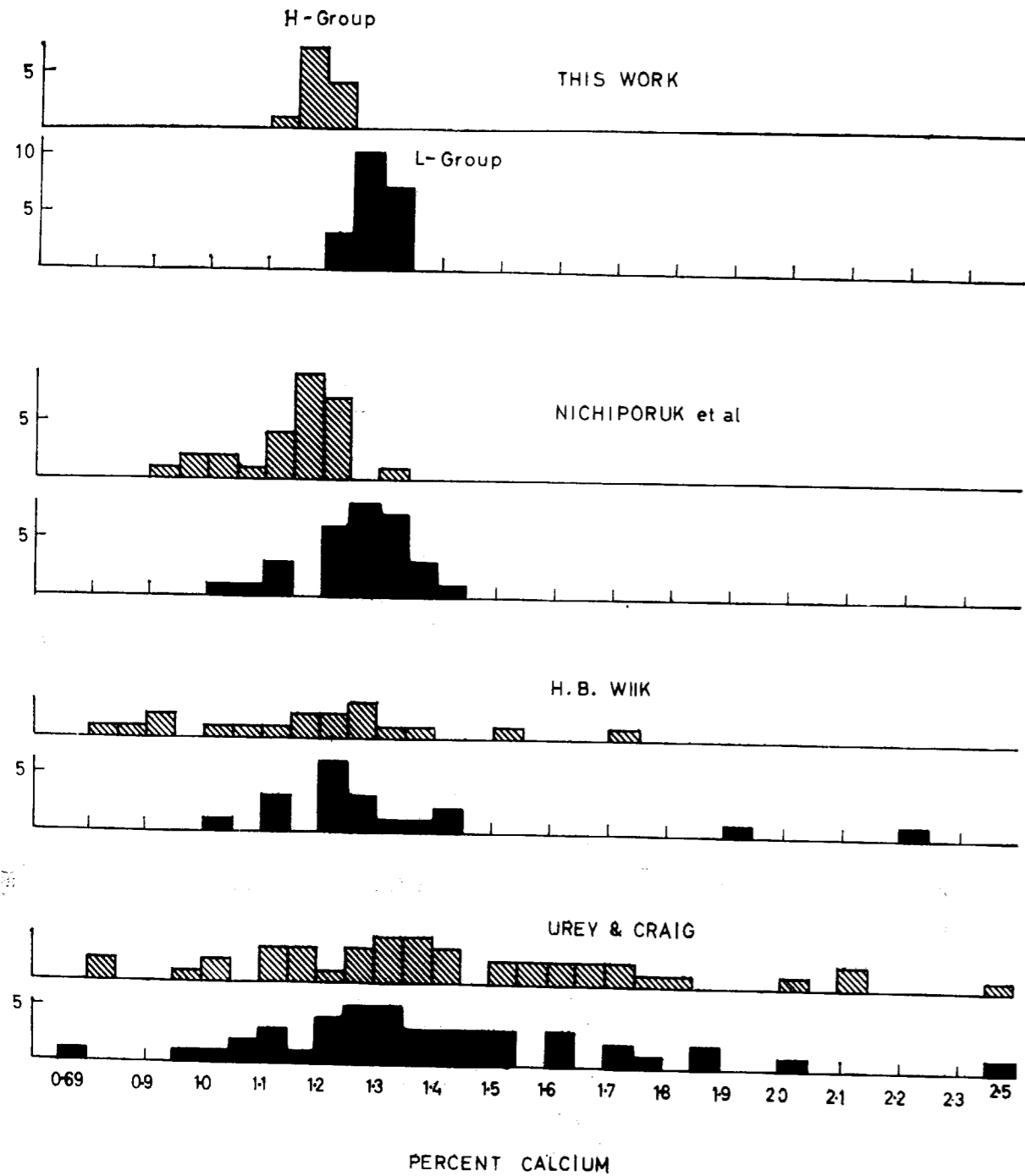


Fig. 1.—A comparison by means of histograms of the analytical data on Ca, as obtained from different workers, on the H —and L— Groups of common chondrites. Note the relatively small spread of our values.

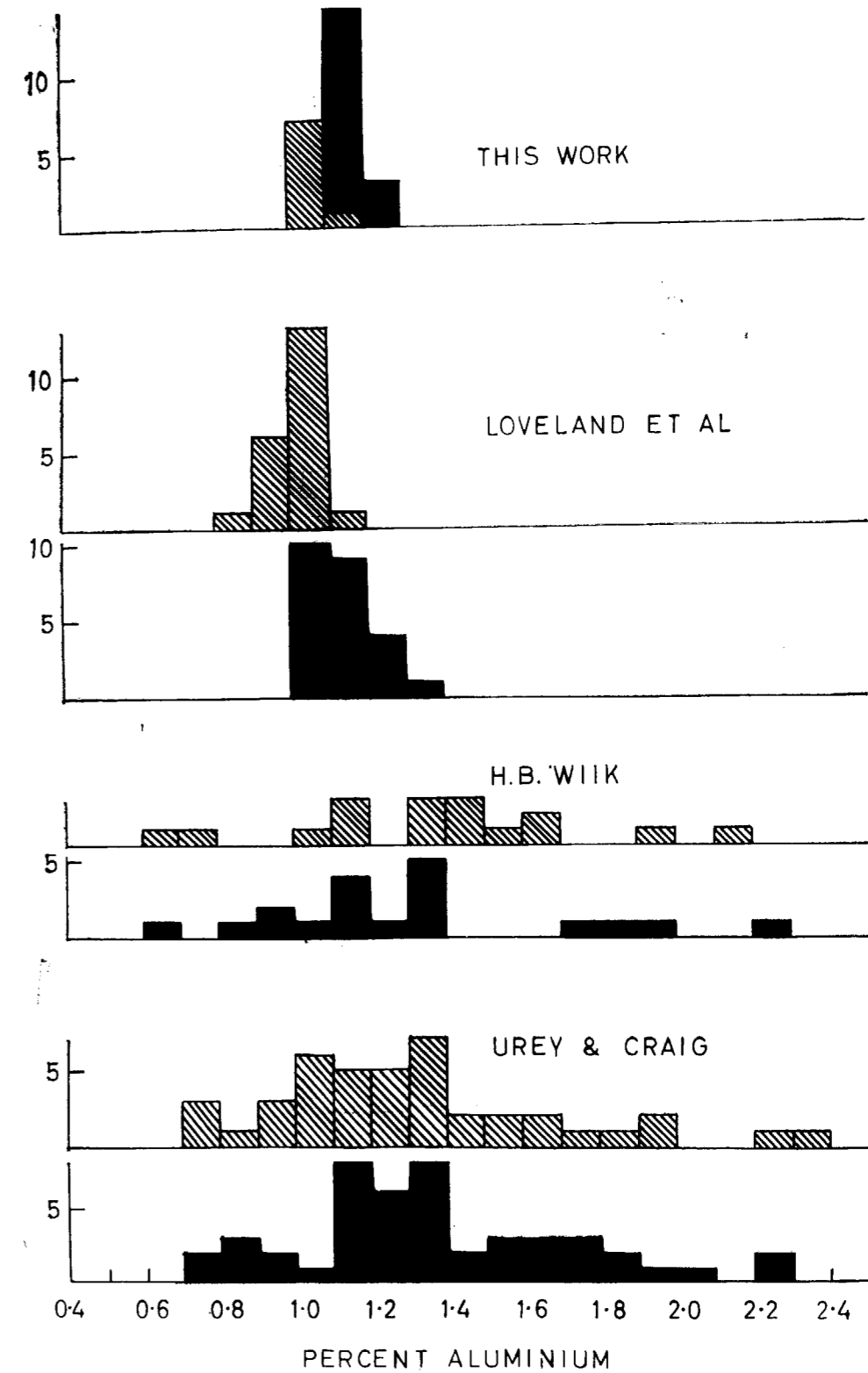


Fig. 2.—As in fig. 1, but for Al.

Fig. 2 shows the analytical data on Al. A marked reduction in the variation of our data for Al is again observed, compared with that of data obtained using classical wet chemical methods (Urey and Craig and H. B. Wiik). Because of the excellence of the X-ray fluorescence data, a discrete difference between the H-group and the L-group common chondrites can be observed. A neutron activation method has recently been described by Loveland et al. (12) for the accurate determination of Al, an element which is particularly difficult to determine chemically at low concentration levels. The data presented here, illustrate the effectiveness of the X-ray fluorescence technique for this element. It is, however, essential that the spectrometer be working at its absolute peak performance when this element is determined. Again, what was said about sample preparation above may well have contributed to the fact that our data show a smaller spread and a more discrete difference between the two groups of common chondrites than that of Loveland et al.

Although our data on phosphorous (fig. 3) have a smaller spread than any of the other sets of data with which they are compared, there is nevertheless a considerable overlap of the H—and L—groups. It is possible that this overlap is real, but the possibility that some analytical error has contributed to the observed spread even in the new data cannot be ruled out. Nevertheless, the great decrease in the spread of our data compared to that of the other available sources is striking.

Our data on titanium (fig. 4) are particularly satisfactory. Clearly the modes of the new data agree well with those of the data of Moore and Brown (13) who used an optical spectrographic technique, and not quite as well with the data of Greenland and Lovering (14). This diagram also illustrates the gross inadequacy of classical methods for this element at such low concentrations. Here it can again be clearly seen that the difference in the abundances of Ti in the two groups of common chondrites is so small that unless the quality of the data is particularly good it would not be observed at all.

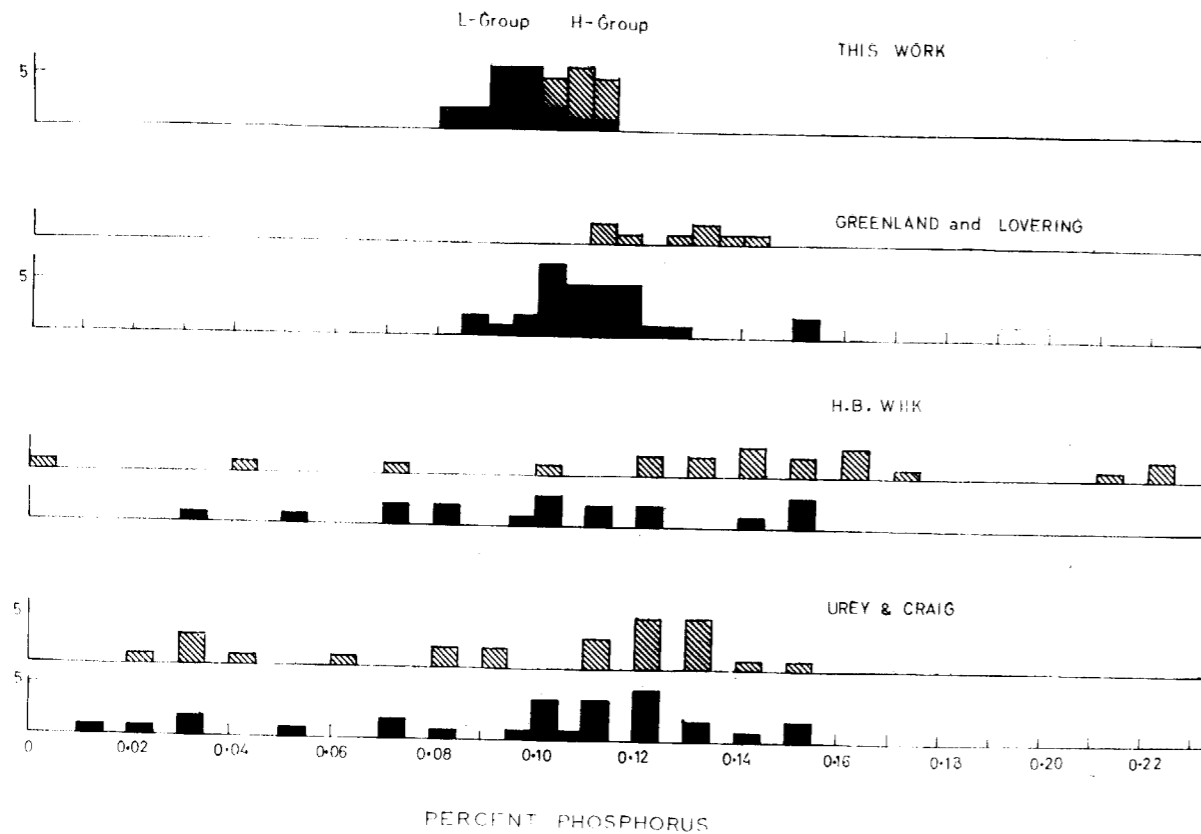


Fig. 3.—As in fig. 1, but for P.

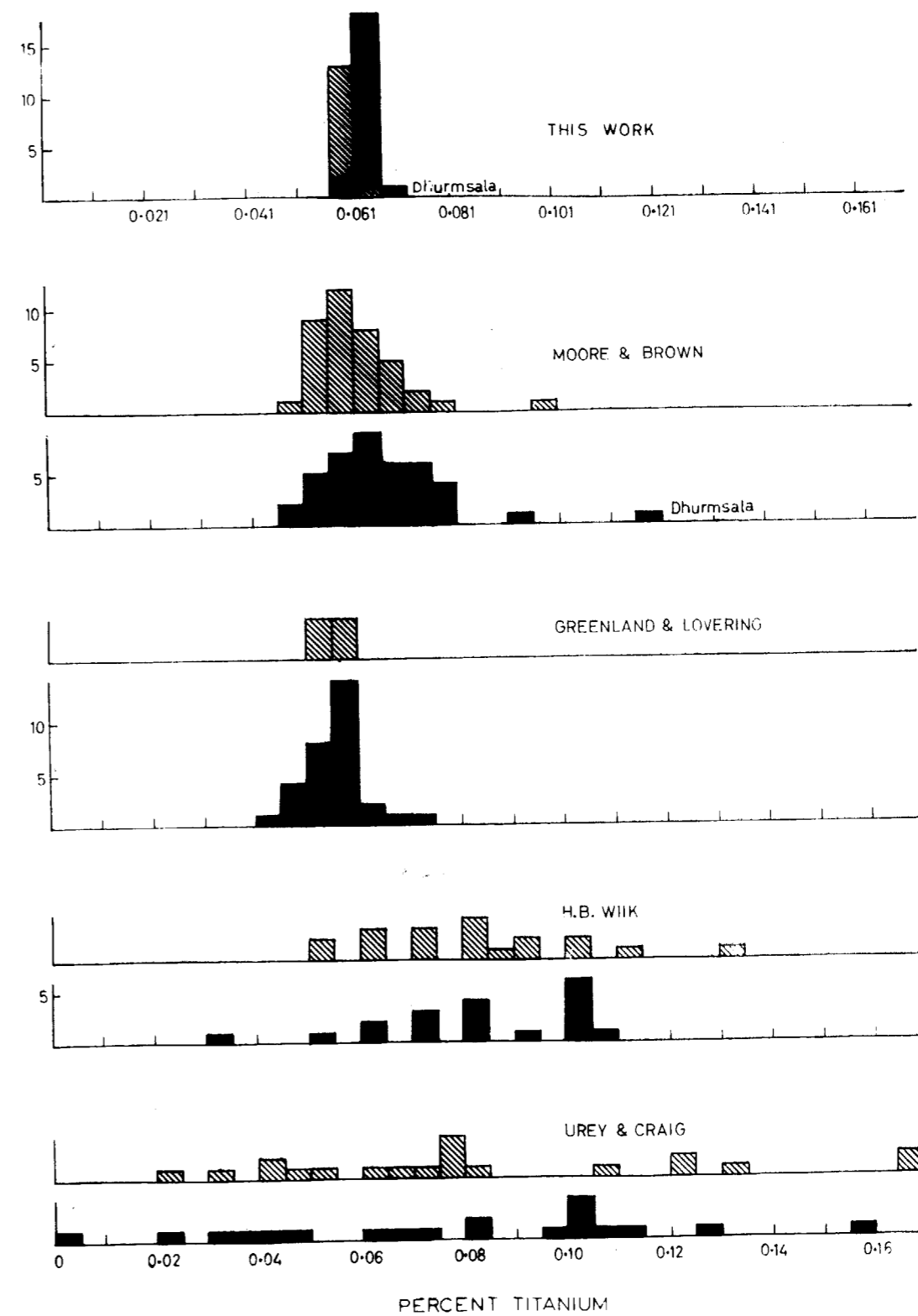


Fig. 4.—As in fig. 1, but for Ti.

FEATURES WHICH HAVE BEEN REVEALED BECAUSE
OF THE IMPROVED QUALITY OF THE DATA

Perhaps the most significant feature that can be observed as a result of the improvement in the quality of the new data is the calcium-aluminium relationship in stony meteorites which is illustrated in fig. 5. The deviation of the points from

(i) Using the new improved data it has been possible to assign the elements to five groups according to their fractionation patterns between the nine types of chondrites. This assignment of the elements, which includes other trace elements determined by other instrumental methods as well, is discussed in detail by von Michaelis (10).

(ii) There must be a genetic relationship between the two types of basaltic achondrites and all

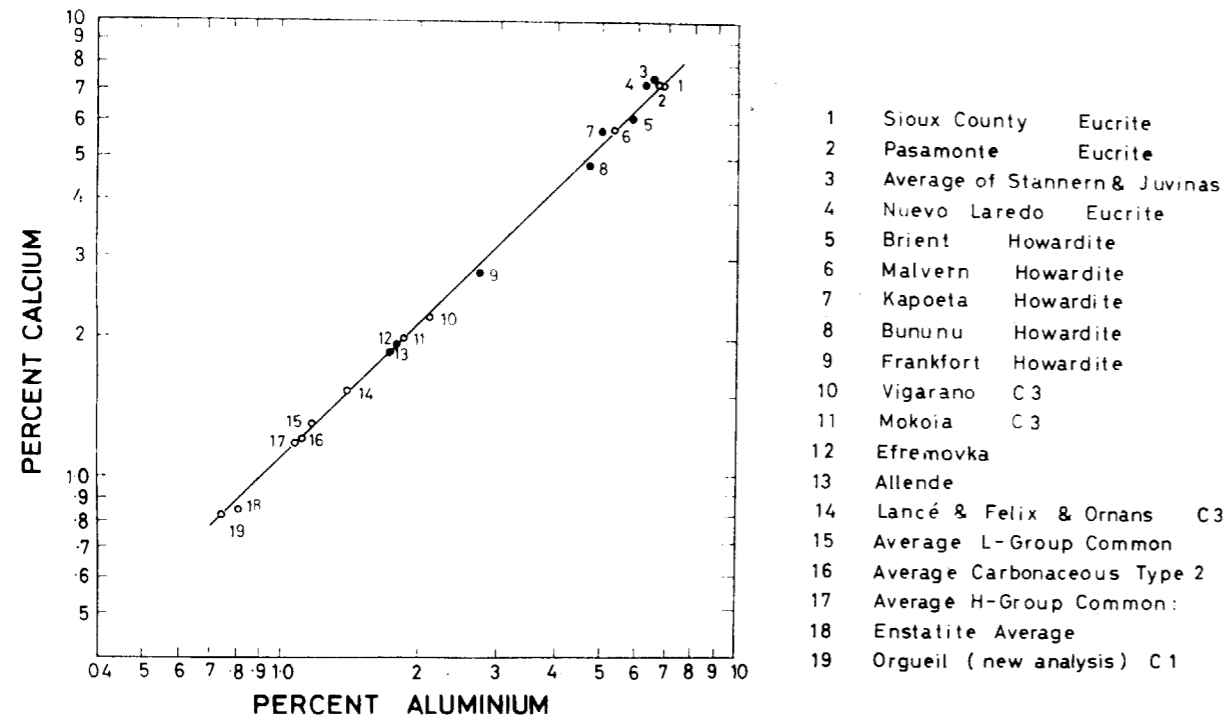


Fig. 5.—The relationship between Ca and Al in stony meteorites. Our data and some selected modern data.

the straight line is indeed remarkably small. However, when all available data in the literature are used and plotted in a diagram (fig. 6), two points emerge from a comparison with fig. 5. First, classical methods are so imprecise for these two elements at the 1-2 % level encountered in chondrites that no relationship at all can be observed. Second, at the 5-10 % level encountered in the basaltic achondrites, accuracy is somewhat better and a trend is apparent.

SOME IMPLICATIONS OF THE NEW OBSERVATIONS

Several important implications emerge as a result of the improvement of the analytical data.

the chondrite types in order to account for the well-developed Ca-Al relationship.

(iii) The concentrations of many elements are remarkably uniform in each of the two groups of common chondrites and at the same time distinctly different from that in the other types of chondrites. It follows that these two groups of common chondrites could not have been formed from either the enstatite chondrites or the carbonaceous chondrites by thermal metamorphic or igneous differentiation processes, as has been proposed in the past.

(iv) The nature of the Ca-Al relationship is such that it is now considered most unlikely that the basaltic achondrites are the products of igneous differentiation processes (15).

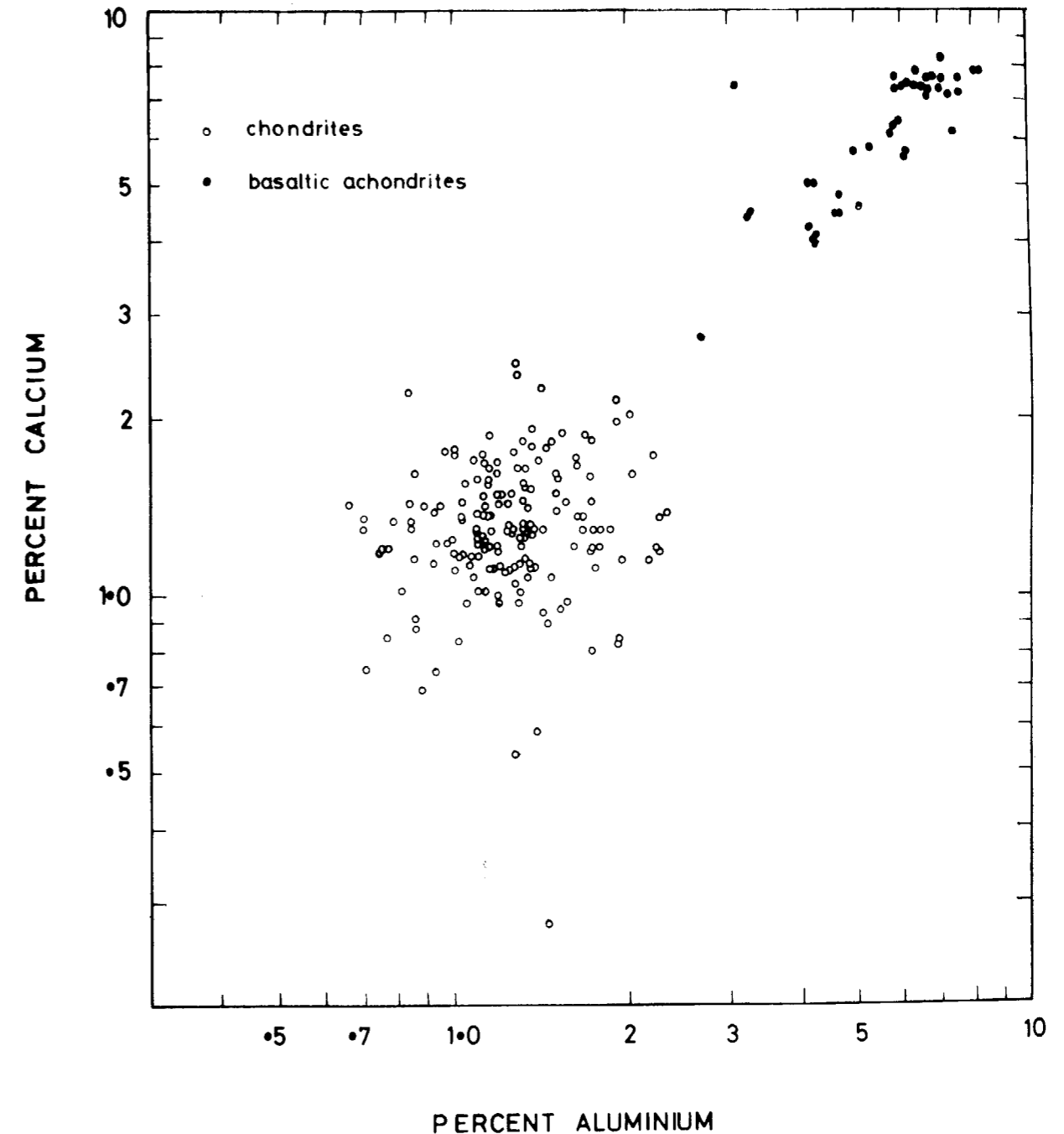


Fig. 6.—The relationship between Ca and Al in stony meteorites. Data from the literature.

(v) According to von Michaelis (10), the fractionation patterns of the elements appear to correspond in a general way to a condensation sequence compiled from thermodynamic data by Larimer (16) and suggests that the fractionation ob-

served in stony meteorites was established at an early stage of the evolution of these objects during condensation of the material from the primitive solar nebula.

REFERENCES

- (1) FAIRBAIRN, H. W.; SCHLECHT, W. G.; STEVENS, R. E.; DENNEN, W. H.; AHRENS, L. H. and CHAYES, F. A. (1951): *A cooperative investigation of precision and accuracy in chemical, spectrochemical and modal analysis of silicate rock*, «U. S. Geological Survey Bulletin», núm. 980.
- (2) BROWN, H. C. and PATTERSON, C. (1947): *The composition of meteoritic matter 1. The composition of the silicate phases of stony meteorites*, «J. Geol.», 55, 405.
- (3) HUREY, H. C. and CRAIG, H. (1953): *The composition of the stone meteorites and the origin of meteorites*, «Geochim Cosmochim.», Acta 4, 36.
- (4) AHRENS, L. H.; EDGE, R. A. and TAYLOR, S. R. (1960): *The uniformity of concentration of lithophile elements in chondrites —with particular reference to Cs*, «Geochim. Cosmochim.», Acta 20, 260.
- (5) PINSON, W. H.; AHRENS, L. H. and FRANCK, M. H. (1953): *The abundances of Li, Sc, Sr, Ba and Zr in chondrites and some ultramafic rocks*, «Geochim. Cosmochim.», Acta 4, 251.
- (6) AHRENS, L. H. (1957): *A survey of the quality of some of the principal abundance data of geochemistry* "in Physics and Chemistry of the Earth" (Ed. L. H. AHRENS; K. RANKAMA and S. K. RUNCORN), 2, 30.
- (7) VON MICHAELIS, H.; AHRENS, L. H. and WILLIS, J. P. (1969): *The composition of stony meteorites. II. The analytical data and an assessment of their quality*, «Earth and Planetary Science Letters», 5, 387.
- (8) NORRISH, K. and HUTTON, J. T. (1969): *An accurate X-ray spectrographic method for the analysis of a wide range of geological samples*, «Geochim. Cosmochim.», Acta 33, 431.
- (9) AHRENS, L. H. and VON MICHAELIS, H. (1969): *The composition of stony meteorites. III. Some interelement relationships*, «Earth and Planetary Science Letters», 5, 395.
- (10) VON MICHAELIS, H. (1969): *Fractionation of lithophile elements in chondrites*, «Ph. D. Thesis» (University of Cape Town).
- (11) NICHIPORUK, W.; CHODOS, A.; HELIN, E. and BROWN, H. (1967): *Determination of iron, nickel, cobalt, calcium, chromium and manganese in stony meteorites by X-ray fluorescence*, «Geochim. Cosmochim.», Acta 31, 1911.
- (12) LOVELAND, W.; SCHMITT, R. A. and FISHER, D. E. (1969): *Aluminium abundances in stony meteorites*, «Geochim. Cosmochim.», Acta 33, 375.
- (13) MOORE, C. B. and BROWN, H. (1962): *The distribution of manganese and titanium in stony meteorites*, «Geochim. Cosmochim.», 26, 495.
- (14) GREENLAND, L. and LOVERING, J. F. (1965): *Minor and trace element abundances in chondritic meteorites*, «Geochim. Cosmochim.», Acta 29, 821.
- (15) AHRENS, L. H. and VON MICHAELIS, H. (1969): *The composition of stony meteorites V. Some aspects of the composition of the basaltic achondrites*, «Earth and Planetary Science Letters», In Press.
- (16) LARIMER, J. (1967): *Chemical fractionation in meteorites. I. Condensation of the elements*, «Geochim. Cosmochim.», Acta 31, 1215.

Infrared spectroscopy of some sulphide minerals

by A. H. GILLIESON

SUMMARY

Much of the mineral wealth of Canadá exists in the form of sulphide minerals, about which relatively little basic information was available. The Mineral Sciences Division, Mines Branch, Department of Energy, Mines and Resources has undertaken a multi-disciplinary study of their basic chemical and physical properties, included in which is the subject of this talk — the infrared spectroscopy of these minerals.

In most of the mineral sulphides, there is no recognisable molecular unit in the crystal lattice, and this fact presents problems in the interpretation of the spectra. A first approximation calculation of the force constants has been carried out by considering the simplest unit (triatomic M-S-S) occurring in the disulphide lattice. It is indicated what other properties, e. g. elastic constants and thermo-dynamic parameters can be derived from the infrared spectra.

INTRODUCTION

From the early days of the Phoenician traders in the 11th century, B. C., Spain has been known for its mines and knowledge of mining and metallurgy. In Roman times, Spain was an important source of iron, copper lead, gold, and silver. With the discovery of the New World, its mining experience enabled Spain to tap the untold mineral wealth of Central and South America, and treasure fleets after treasure fleets sailed across the Atlantic to add lustre and wealth to the golden age of Spain. At the present day, mining is still the second industry in Spain.

In comparison with Spain, Canada is a very young country having a history twenty-one centuries shorter, and having been a nation only one-fifth as long as Spain. In spite of having the second largest area of any country in the world, Canada has only two-thirds the population of Spain, and its people are concentrated in a strip, a few hundred miles wide, north of the border with the United States. However, the whole country right up to the islands in the Arctic Sea has great actual and potential mineral resources, and mining is the third most valuable Canadian industry. Exploration and prospecting for minerals is very active and the Federal Department of Energy, Mines and Resources — one of the largest government departments — collaborates with the pro-

vincial government departments in encouraging prospecting for minerals and is assisting the Canadian mining and metallurgical industry. Each summer, teams of government geologists travel by air and by water, surveying the trackless wastes of the Northland.

Spectrochemistry plays its part in the exploration of Canada's mineral resources and in the mining and metallurgical industry. Analysis, for geochemical surveying, is carried out largely by spectrography. The analytical production control of iron, aluminum, nickel, copper, lead and magnesium is almost entirely done by use of the latest direct-reading automated vacuum spectrographs. A rival spectroscopic method — atomic absorption — less costly, and in many respects more versatile, is being applied increasingly in ore and mineral analysis.

Of the important Canadian ores, the first are the sulphide minerals from which are extracted nickel, copper, zinc, lead, iron, antimony, arsenic, cadmium, cobalt, molybdenum, the platinum metals, gold, silver, selenium and sulphur. Sulphide ores mined in 1965 amounted to 65 million tons, and their estimated value was \$ 600 million (330 billion pesetas).

In spite of the importance of sulphide minerals in Canada's economy, surprising little was known of their basic chemical and physical properties and how these were affected by variations in compo-

sition. In 1966, the Mineral Sciences Division of the Mines Branch initiated a multidisciplinary approach to the investigation of the properties of these minerals. Included in this programme were studies on reflectivity to determine refractive index, and structure analysis by X-ray diffraction of single crystals in a Weissenberg four-circle goniometer automatically controlled by a small computer. The growing of single crystals by various techniques is under investigation, and synthesis of sulphides of known but varying composition has been undertaken. The electrical and semi-conductor properties are being studied and an investigation of magnetic susceptibilities is planned. Refinement of existing, and development of new analytical methods for high-precision stoichiometric analysis of sulphide minerals have been included. Where possible, ultra-violet and visible electronic spectra are being recorded in order to determine the nature of the electronic bonding in these materials. Finally there is the infrared programme, in which I and my assistants have been engaged, and which comprises the rest of my talk.

INFRARED SPECTRA OF SULPHIDE MINERALS

The sulphide mineral spectra recorded by us in the range $2.5\text{-}50\mu$ ($4000\text{-}200\text{ cm}^{-1}$) are caused by the vibrations of the atoms in the crystal lattice. The frequencies of these vibrations (expressed in wavenumbers cm^{-1}) are directly proportional to the forces between the atoms (bond strengths), inversely proportional to functions of the reciprocals of the atomic masses and the bond lengths, and are related to the bond angles by trigonometrical functions. Although the energy level differences represented by the frequencies are quantised, at temperatures up to room temperature, the populations of the levels are such that only transitions between the ground state and the first excited level need be considered. The symmetry of the atoms in the crystal limits the number of fundamental frequencies to three times the number of atoms in the symmetry group, i. e. excluding overtones and combinations of the frequencies, always much weaker than the fundamentals. However, six of these fundamental frequencies are not due to vibrations, but to translations and rotation of the atoms. The maximum number of vibrational frequencies is therefore $3N-6$, where N is the number of atoms in the group.

In ordinary infrared theory (mainly referring to organic and simple inorganic compounds), the molecule or ion forms the symmetry group which may be linear, bent, planar, pyramidal, tetrahedral, octahedral, etc. In the gaseous state, each

molecule is separate; in the liquid state, the molecules are associated; and in the solid (crystal), they are bound to one another by weak Van der Waal forces or hydrogen bonding.

In the sulphide minerals, there are rarely atom assemblages that can be regarded as molecules. True, there are groups of atoms whose patterns are of the types mentioned above, but these cannot be regarded as molecules or ions because the internal, and the groups are just recurring solid geometrical patterns in the lattice. The usual molecular infrared interpretation of the sulphide mineral spectra meets with some difficulty. Although, for this type of problem, the method of site-group analysis has been developed by Halford and Winston (20), the results of its application is to increase the number of frequencies from that of the isolated symmetry group. In the case of the sulphide minerals, however, the spectra were in many cases surprisingly simpler than would be expected from symmetry-group theory. An example will make the problem clearer.

The commonest sulphide mineral is iron disulphide (FeS_2) or pyrite, whose unit cell is cubic, and in whose lattice each iron atom is surrounded by a nearly regular octahedron of sulphur atoms, each of which is bonded to another sulphur atom. The octahedral Fe-centred configuration can thus be regarded as FeS_6 or even as $\text{Fe}(\text{S}_2)_3$. For the first, seven-atomed arrangement, the maximum number of fundamental frequencies will be $(3 \times 7) - 6 = 15$, and for the second, $(3 \times 13) - 6 = 33$. If, as is the case, the octahedron is essentially regular, the predicted number of frequencies in the first case is five, of which only two should appear, i. e. be active, in the second case, the total number of predicted frequencies is ten, of which four should be active in the infrared. Some of the frequencies inactive in the infrared should appear in the Raman spectra. This material, and indeed most of the other sulphide minerals, absorb very strongly at the normal wavelengths of Raman excitation and, in consequence, only surface excitation of the very weak Raman spectrum can take place.

It can be seen that the recorded infrared spectrum of pyrite shows, down to 200 cm^{-1} , three well-defined absorption peaks—one too many for FeS_6 and one too few for $\text{Fe}(\text{S}_2)_3$. By comparison with S-S bond frequencies in the thiosulphate and in complex thiosulphate ions (22, 23, 24), the 417 cm^{-1} frequency is almost certainly due to the S-S stretch between the sulphur atom pairs in pyrite. Of the remaining two frequencies at 350 cm^{-1} and 294 cm^{-1} , the higher frequency and more intense peak should be associated with the

Fe-S stretch, while the weaker, lower frequency corresponds to a bend.

In the case of FeS_6 , we have to regard the most intense frequency as external to the octahedral configuration, while for $\text{Fe}(\text{S}_2)_3$, there must be another bend frequency below 200 cm^{-1} .

However, in both cases, ignorance of the Raman frequencies allows, at most, only a partial solution of the secular equation and a very limited number of force constants can be determined.

Approach to the problem by considering the S-centred tetrahedron is even less rewarding. The maximum number of frequencies predicted is $(3 \times 5) - 6 = 9$, but, since the tetrahedron is of the ZXY_2 type with point-group symmetry, the predicted number of fundamental frequencies is six, all active in both infrared and Raman. True, in this approach, it is not necessary to know the Raman frequencies, but the number of predicted frequencies below 200 cm^{-1} becomes three, and again only a partial solution of the secular equation is possible.

Faced with this impasse, the author asked himself whether in fact the selection of the octahedral configurations was justified. They do not represent a molecule or ion—a recognizable unit—but are merely repeating solid geometrical patterns in the lattice.—Rejecting them, it was felt that, since the spectra were simple, the atomic assemblage producing them should also be simple. It was decided to consider the simplest assembly, which was still characteristic of the material and, in the case of pyrite, this is the bent triatomic assembly Fe-S-S. This happens to be the empirical formula, but it is not considered that, in general, this formula is necessarily the simplest characteristic assemblage in the mineral lattice.

With the bent triatomic group (Fe-S-S), three fundamental frequencies are predicted, all active in infrared and Raman. The frequencies correspond to an S-S stretch, an Fe-S stretch, and the FeSS bend. In pyrite, the S-S bond lengths are all equal throughout the lattice, and the same is true of the Fe-S bond lengths and the FeSS angles.

Although all the matrices in the pyrite secular equation are cubic, it is not possible to solve the resulting cubic equation for the six unknown force constants. The required solution of the inverse eigenvalue function was achieved by a modification of the Fadini (17, 18) iterative solution due to Becher and Mattes (19) which was carried out on a Univac 1108 computer. The resulting values for the six force constants shown in Table 1 are credible and of the right order of mag-

nitude, although the literature quotes no values with which a direct comparison can be made.

There is another form of iron disulphide—marcasite and in this mineral, in contrast to pyrite, there are two types of Fe-S-S unit, differing only slightly from one another. The recorded infrared vibration spectrum of this material has six peaks above 200 cm^{-1} , these being associated in pairs. The spectrum has been interpreted as resulting from the super-position of the three separate peak spectra of the two types of bent triatomic Fe-S-S. Of the twelve force constants obtained by solving the resulting two cubic secular equations, one set of six is essentially the same as those of pyrite, while the other set has a stronger Fe-S bond and a more rigid angle bend (Table 1).

The spectra of cattierite (CoS_2), vaesite (NiS_2), arsenopyrite (FeAsS), gudmundite (FeSbS), cobaltite (CoAsS), gersdorffite (NiAsS), loellingite (NiAs_2), safflorite (CoAs_2), rammelsbergite (NiAs_2) and chalcopyrite (CuFeS_2) were interpreted similarly. In the cases of synthetic CoS_2 , gudmundite, the tetrahedral patterns are not regular and the predicted nine fundamental peaks appear. Certain of the above minerals—gersdorffite, the three diarsenides, and synthetic cobalt—and nickel disulphides—have complex spectra with fifteen peaks. Although this number corresponds with the theoretical maximum for octahedral configuration, their appearance is more likely due to disorder in the crystal lattice. This view is strengthened by the simpler spectrum of natural CoS_2 (cattierite) compared with the synthetic CoS_2 , and by the observation that one of the natural pyrites specimens investigated showed a similar fragmentation of the three fundamental peaks. With such spectra, the mean frequency of the groups of small peaks has been used to retain the interpretation by the superposition of spectra from three bent triatomic units. The force constants derived for all the above minerals are also shown in Table 1.

As mentioned previously, there are no previous results available for comparison and checking of these figures, but the values of the force constants are credible and of the correct order of magnitude. Their relative values are as would be expected from theory, e. g. the bend and the interaction force constants are much less than these of the stretches. In addition, the bond strength series, $(\text{S-S}) < (\text{As-As}) < (\text{S-Sb}) < (\text{S-As})$ and $(\text{Fe-S}) < (\text{Fe-Sb}) < (\text{Fe-As})$, conform to theoretical predictions. In FeS_2 , the iron has to share its two 4s electrons with the neighbouring sulphur; in FeSAs or FeAsS , the iron has to share two 4s and one 3d; and in FeAs_2 , the iron has to share two 4s and two 3d electrons. The bond strength

FORCE CONSTANTS OF SULPHIDE MINERALS

Key to Force-Constant Diagrams			
Bond A		Bond B	
	Stretch A	Stretch A × Stretch B	Stretch A × Bend
Bond A	Stretch A	Stretch A × Stretch B	Stretch A × Bend
Bond B		Stretch B	Stretch B × Bend
Angle			Bend

PYRITE GROUP

Pyrite			Cattierite				
	Fe-S	S-S	FeŜŜ		Co-S	S-S	CoŜŜ
Fe-S	1.58	0.24	0.20	Co-S	1.19	0.19	0.15
S-S		1.64	0.34	S-S		1.50	0.29
FeŜŜ			0.65	CoSS			0.50

Vaesite

	Ni-S	S-S	NiŜŜ
Ni-S	1.20	0.23	0.19
S-S		1.44	0.23
NiŜŜ			0.52

Cobaltite

	Co-S (As)	S-As	CoŜAs (CoÂAs)
Co-S(As)	1.30	0.43	0.39
S-As		1.87	0.46
CoŜAs (CoÂAs)			0.73

Gersdorffite

Ni-S-As Arrangement

	Ni-S	S-As	NiŜAs
Ni-S	1.33	0.08	0.16
S-As		2.05	0.02
NiŜAs			0.54

Ni-As-S Arrangement

	Ni-As	As-S	NiÂAs
Ni-As	1.55	0.06	0.21
As-S		2.05	0.53
NiÂAs			0.66

MARCASITE GROUP

Marcasite

	One Case			Two Cases		
	Fe-S	S-S	FeŜŜ	Fe-S	S-S	FeŜŜ
Fe-S	1.87	0.42	0.41	1.54	0.35	0.17
S-S		1.60	0.33		1.60	0.31
FeŜŜ			0.33			0.68

Arsenopyrite

Fe-S-As Arrangement

	One Case			Two Cases		
	Fe-S	S-As	FeŜAs	Fe-S	S-As	FeŜAs
Fe-S	1.79	0.47	0.37	1.79	0.50	0.37
S-As		2.45	0.36		2.45	0.34
FeŜAs			0.35			0.81

Fe-As-S Arrangement

	One Case			Two Cases		
	Fe-As	As-S	FeÂAs	Fe-As	As-S	FeÂAs
Fe-As	2.96	0.08	— 0.15	9.97	0.01	— 0.14
As-S		2.45	0.17		2.45	0.20
FeÂAs			0.32			0.83

Gudmundite

Fe-S-Sb Arrangement

	One Case			Two Cases		
	Fe-S	S-Sb	FeŜSb	Fe-S	S-Sb	FeŜSb
Fe-S	1.45	0.47	0.37	1.44	0.44	0.37
S-Sb		2.14	0.33		2.14	0.34
FeŜSb			0.60			0.70

	Fe-S	S-Sb	FeÂSb
Fe-S	1.47	0.30	0.39
S-Sb		2.14	0.40
FeÂSb			0.71

Fe-Sb-S Arrangement

	One Case			Two Cases		
	Fe-Sb	Sb-S	Fe \widehat{SbS}	Fe-Sb	Sb-S	Fe \widehat{SbS}
Fe-Sb	1.82	0.03	0.11	1.85	0.06	0.17
Sb-S		2.14	-0.01		2.14	0.02
Fe \widehat{SbS}			0.75			0.83

Loellingite

	One Case			Two Cases		
	Fe-As	As-As	Fe \widehat{AsAs}	Fe-As	As-As	Fe \widehat{AsAs}
Fe-As	1.82	0.11	0.43	2.10	0.14	0.39
As-As		2.10	-0.01		2.10	0.21
Fe \widehat{AsAs}			0.94			0.96

Safflorite

	One Case			Two Cases		
	Co-As	As-As	Co \widehat{AsAs}	Co-As	As-As	Co \widehat{AsAs}
Co-As	2.35	0.40	0.16	2.75	0.40	0.11
As-As		1.98	0.37		1.98	0.33
Co \widehat{AsAs}			0.99			0.89

	Co-As	As-As	Co \widehat{AsAs}
Co-As	2.74	0.29	0.11
As-As		1.98	0.33
Co \widehat{AsAs}			0.90

Rammelsbergite

	One Case			Two Cases		
	Ni-As	As-As	Ni \widehat{AsAs}	Ni-As	As-As	Ni \widehat{AsAs}
Ni-As	2.36	0.36	0.17	2.59	0.29	0.13
As-As		1.96	0.33		1.96	0.30
Ni \widehat{AsAs}			1.05			1.00

(force constant) would be expected to increase from FeS₂ through FeAsS to FeAs₂, and this increase was indeed found. In antimony, the larger electron cloud between the positive nucleus and

the valence electrons should make the latter's bonding weaker than in the case of the smaller atom, arsenic, and these expectations were fulfilled in the results obtained.

Although this method of interpretation may appear somewhat oversimplified, it does permit a determination of the force constants which, as a first approximation, will serve as the framework for more sophisticated and complex calculations of these constants.

These force constants may be used to calculate the elastic constants of these minerals, which constants are of value in the rock mechanics field of mining. From the elastic constants, the compressibility and the heat capacity (Cv) of the minerals may be derived. The heat capacity may also be more simply derived from the observed vibration frequencies (21).

With a knowledge of the coefficient of thermal expansion of volume, the heat capacity at constant pressure (Cp) can be derived and from this the normally quoted specific heat is calculated. The specific heat of pyrite is quoted as 0.128; 0.129 was obtained by the infrared method. For the only other value for a sulfide mineral (loellingite) cited in the literature, the agreements was still fair -0.070 (IR) against 0.096 (Lit.)—.

From a knowledge of Cp and its variation with temperature, entropy can be calculated, and from the enthalpy (H) and the entropy, the Gibbsian Free Energy (G) can be derived. All these thermodynamic quantities are of value in the investigation of pyrometallurgical processing of ores, e. g. smelting and reduction to metal.

It is hoped that this introduction and discussion has shown the value of the application of infrared vibration spectra in the determination of properties of minerals and ores of importance in the mining industry and in world economy.

REFERENCES

General

- (1) E. B. WILSON, JR., J. C. DECIUS and P. C. CROSS: *Molecular Vibrations. The Theory of Infrared and Raman Vibrational Spectra*, McGraw Hill Book Company Ltd., Toronto (1955).
- (2) KAZUO NAKAMOTO: *Infrared Spectra of Inorganic and Co-ordination Compounds*, John Wiley and Sons Inc., New York (1963).
- (3) H. SIEBERT: *Anwendungen der Schwingungsspektroskopie in der Anorganischen Chemie*, Springer-Verlag, New York (1966).
- (4) R. A. SWALIN: *Thermodynamics of Solids*, John Wiley and Sons Inc., New York (1962).
- (5) R. M. BADGER: *A Relation between Internuclear Distances and Bond Force Constants*, J. Chem. Phys., 2, 128. (1934).

Theory of Vibrational Spectra

- (6) B. L. CRAWFORD, JR. and S. R. BRINKLEY, JR.: *Force Constants in Some Organic Molecules*, J. Chem. Phys., 9, 69 (1941).
- (7) E. B. WILSON, JR.: *Some Mathematical Methods for the Study of Molecular Vibrations*, J. Chem. Phys., 9, 76 (1941).
- (8) A. G. MEISTER, F. F. CLEVELAND and M. J. MURRAY: *Interpretation of the Spectra of Polyatomic Molecules by the Use of Group Theory*, Am. J. Phys., 11, 239 (1943).
- (9) — — and F. F. CLEVELAND: *Application of Group Theory to the Calculation of Vibrational Frequencies of Polyatomic Molecules*, Am. J. Phys., 17, 212, (1949).
- (10) TAKEHIKO SIMANOUTI: *The Normal Vibrations of Polyatomic Molecules as treated by Urey-Bradley Field*, J. Chem. Phys., 17, 245 (1949).
- (11) — — *The Normal Vibrations of Polyatomic Molecules as calculated by Urey-Bradley Field. II. Vibrations of Polythene, Ethane, and their Deuterium Compounds*, J. Chem. Phys., 17, 734 (1949).
- (12) — — *The Normal Vibrations of Polyatomic Molecules as calculated by Urey-Bradley Field. III A Table of Force Constants*, J. Chem. Phys., 17, 848 (1949).
- (13) TATSUO MIYAZAWA: *Symmetrization of Secular Determinant for Normal Vibration Calculation*.
- (14) C. W. F. T. PISTORIUS: *Force Constants of the P₄ Molecule*, J. Chem. Phys., 29, 1421 (1953).
- (15) — — *Potential Field and Force Constants of Octahedral Molecules*, J. Chem. Phys., 29, 1328 (1958).
- (16) J. W. LINNETT and C. J. S. M. SIMPSON: *Molecular Force Fields, Part II. The General Force Field of Some Hexafluorides*, Trans. Far. Soc., 55, 858 (1959).
- (17) W. SAWODNY, A. FADINI and K. BALLEIN: *Verwendung einer neuer Methode zur Berechnung von Kraftkonstanten*, Spectrochim. Acta, 12, 995 (1955).
- (18) *Application of a New Method for the Calculation of Force Constants* (Translation into English), Mines Branch Information Circular IC-197 (1967).
- (19) H. J. BECHER and R. MATTES: *Eine verbesserte Methode zur Berechnung von Kraftkonstanten nach dem Kopplungsstufenverfahren*, Spectrochim. Acta, 23A, 2449 (1967).
- (20) R. S. HALFORD: *Intensities in Condensed Phases*, J. Chem. Phys., 14, 8 (1946).
- (21) R. W. WALDRON: *Infrared Spectra of Ferrites*, Phys. Rev., 99, 1727 (1955).
- (22) BABAJEWA, A. W., I. B. BARANOWSKIJ and J. J. CHARNTONOV: *J. Inorg. Chem.*, (URSS), 8, 307 (1963).
- (23) SIMON, A. and D. KUNATH: *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 308, 321, 313, 203 (1961).
- (24) — — — *J. Prakh. Chem.*, 235, 205, (1961).

Le methode spectrale de la determination des rares elements dans la chromatographie des bitumineux

par I. SZOZEPKOWSKA-MAMOZAROZYK (*)

Pendant le travail sur le sujet: «La corrélation entre le contenu de la substance organique et le cuivre ainsi qu'entre la sorte de la substance organique et le contenu de rares éléments dans les ardoises de cuivre du rayon Lubin-Sieroszowice» fait à l'Académie des Mines sous la direction du professeur Dr. H. Gruszozyk, on a constaté que le contenu de quelque rares éléments augmente avec l'accroissement du contenu de charbon organique surtout le «Bitume A» —les hydrocarbures solubles quelques rares éléments contenus dans les ardoises de cuivre peuvent former les unions organo-métalliques.

Pour examiner cette thèse on partagea le «Bitume A» en éléments: les naphthènes, les paraffines, les aromes, les asphaltines et les résines avec la méthode chromatographique d'après B. Gondek —1961—.

(*) Przedsiębiorstwo Geologiczne. Kraków (Pologne).

On coupa en morceau d'un centimètre les petites raies obtenues du chromatogramme qu'on plaça dans les cratères des électrodes de charbon et on a fait une analyse spectrale sur le spectrographe PGS II.

Comme l'origine de l'inspiration on a appliqué un arc du courant constat de l'intensité de 7 ampères.

On a fait les analyses aux limites de 2800 Å à 4400 Å. Pour définir le rang du contenu des éléments on adapta le berème SPD et puis on a fait une analyse quantitative. On a construit les courbes de la dépendance entre le contenu des éléments particuliers et la sorte de la substance organique.

Tout le contenu de l'hydrocarbure disloquée sur les petites raies du papier brouillard a fait en tout 0,04 g.

On en a constaté le contenu des suivants éléments: Fe, Al, V, Ti, Mo, Cu, Ag, Zn, Ni, Bi.

Optimum condition for trace analysis of geological materials using a fusion technique in combination with a gas-stabilized d. c. arc

by P. W. J. M. BOUMANS (*) and F. J. M. J. MAESSEN (**)

SUMMARY

Detection limits of 16 trace elements in a synthetic silicate sample were determined for the free-burning arc in air and gas-stabilized d. c. arcs with different operating conditions. The stabilizing device, the composition of the stabilizing gas (oxygen-argon and oxygen-helium with different oxygen contents), and flow rate of the stabilizing gas were varied. The effect of preliminary fusion of the sample with lithium metaborate and the addition of Li_2CO_3 or LiF to the unfused sample was investigated.

Similarly, the reproducibility of the «absolute» intensities of the analysis lines and the reproducibility of intensity ratios of analysis lines and reference lines were determined for each set of operating conditions, for both fused and unfused samples.

Various results are explained in terms of the excitation conditions in the source and the efficiency with which elements enter the discharge region.

Optimum conditions for the trace analysis of geological materials are indicated: a gas-stabilized arc operated with the double-flow device using a 1 : 9 oxygen-argon mixture as the stabilizing gas with a flow rate of 10 l/min. during the lithium period and a rapid 30-sec burn out with a 1 : 3 oxygen-argon mixture after the lithium has disappeared.

INTRODUCTION

Fusion of geological samples with lithium metaborate can be employed not only for the spectrochemical determination of major and minor constituents but also for spectrochemical trace analysis. A critical examination of the fusion technique¹ led to a rational procedure in which a sample-to-flux ratio as high as 1 : 1 is used. The fused sample is compact and contains lithium as the buffer element; electrodes can thus be loaded with an amount of the original sample equal to that used when the fusion technique is not employed and lithium carbonate and graphite are added as admixtures.

The efficiency with which trace elements evapo-

(*) Philips Research Laboratories N. V. Philips Gloeilampenfabrieken.—Eindhoven-Netherlands.

(**) Laboratory for Analytical Chemistry University of Amsterdam.—Amsterdam-Netherlands.

rate from a fused sample into the discharge region of a d. c. arc is frequently much higher than for unfused samples^{2,3}. This applies particularly to refractory elements such as rare earths, yttrium, and zirconium. Although the enhanced efficiency leads to higher line intensities, the presence of the flux raises the background appreciably, so that line-to-background ratios are usually less favourable.

If it is not necessary to reach the lowest possible detection limits, the fusion technique is preferable, because

i) Systematic errors due to physical and crystallographic differences between natural samples and synthetic standards are eliminated.

ii) The influence of particle size is removed.

In addition to the thermochemical conditions in the electrode cavity as created by the flux or some other thermochemical agent, the operating conditions of the arc have a major influence on the analytical results.

The present discussion summarizes the influence

of several thermochemical agents (lithium metaborate, lithium carbonate, lithium fluoride) and the main variables of a gas-stabilized d. c. arc (gas composition, flow rate of stabilizing gas, type of stabilizing device) on the analytical characteristics, viz. detection limits and precision. Optimum conditions are derived from the experimental results. A detailed discussion is presented elsewhere⁴.

THEORY

Calculation of detection limits

We consider the *ideal* detection limits as defined previously⁵⁻⁷. Thus, «blanks» are assumed to be absent so that the «analytical noise» depends on the photographic-photometric factors only.

The ideal noise level is calculated from⁷:

$$\Delta y_{L,U} \approx \log \sigma_{Y_g} + \log \frac{3\sqrt{2}}{\sqrt{n}} + \log 2.3 \quad (1)$$

where $\Delta y_{L,U}$ is the logarithm of the line-to-background intensity ratio at the detection limit, σ_{Y_g} the standard deviation of the log intensity resulting from the graininess of the emulsion (including the photometric error), and n the number of spectra taken of one sample.

Writing the equation for the spectrochemical calibration curve in the form

$$\log c = \eta \Delta y_{L,U} + \log K \quad (2)$$

we find the equation for the detection limit to be

$$\log c = \eta \Delta y_{L,U} + \log K \quad (3)$$

In these equations c is the concentration of the analysis element in the sample, c the detection limit, $\Delta y_{L,U}$ the logarithm of the line intensity normalized to the background, η the slope of the working curve $\log c$ versus $\Delta y_{L,U}$, and K a constant that depends on the excitation conditions in the source and the instrumental conditions (particularly the spectral resolution⁸).

EXPERIMENTAL

Operating conditions

Sample: A matrix of quartz and calcium carbonate (10 % CaO w/w of mixture) served as the basic specimen. The trace elements added were essentially the elements for which efficiencies were

determined^{2,3}, namely Bi, Cd, Sb, Zn, Ag, Co, Ga, Pb, Pd, Sn, Er, Gd, Y, Zr, Be and W. The elements were added in the form of their oxides, except for Pd, which was added as its chloride.

Each experiment was performed on a portion of the sample that was fused with lithium metaborate prior to arcing («fused sample») and on a portion that underwent no pretreatment («unfused sample»). The fused sample was diluted with graphite powder, the unfused sample with lithium carbonate and graphite powder.

Electrode loads: see ref. 2.

Electrode assembly: see ref. 2.

Gas-stabilization device: double-flow device² or NBS device⁹.

For comparison the free-burning arc in air was also investigated.

Spectrograph: 3.4 m. Ebert-mounting, plane-grating spectrograph, Jarrell-Ash Model Mark IV. Grating: 1200 rulings/mm. used in the first order. Blaze: 3600 Å. Reciprocal linear dispersion: 2.4 Å/mm. Slit width: 15 microns.

Photographic emulsion: detection limits given below are for a high-contrast emulsion (e. g. Ilford Thin Film Half Tone) which is exposed to such a degree that the background reaches the optimum density level⁷ of 0.1 to 0.3. Accordingly, in Eq. (1) $\sigma_{Y_g} = 0.003$ and $\Delta y_{L,U} = 1.55$ when single spectra are taken of a sample.

Detection limits for fused and unfused samples and three evaporation modes

Using the double-flow device fused and unfused samples were burnt to completion in oxygen-argon atmospheres with oxygen contents of 5, 10, and 25 % respectively. These conditions are characterized as the slow, medium, and fast evaporation modes.

The variation of the detection limits with the operating conditions led to a classification of the test elements into five classes:

- 1) Highly volatile elements (Bi, Cd, Sb, Zn).
- 2) Elements of medium volatility (Ag, Co, Ga, Pb, Pd, Sn).
- 3) Beryllium.
- 4) Refractory, carbide forming elements (Er, Gd, Y, Zr).
- 5) Tungsten.

Table 1 shows the results for a representative element from each group. The following features can be recognized.

i) For the *fused* sample, detection limits are poorer for the fast evaporation mode than for the other modes.

ii) For the *unfused* sample, detection limits for elements in groups 1 and 2 do not differ significantly in any of the three evaporation modes and are better than those for the fused sample.

iii) For both the *fused* and *unfused* samples the lowest detection limits are obtained with the slow evaporation mode.

iv) The fusion technique leads to very poor detection limits for tungsten.

v) Other variables than the oxygen content of the atmosphere must be considered before definite

Results are presented in Table 2. As in Table 1, detection limits are shown for a representative element of each group. The upper figures for each element are for the fused sample and the lower ones for the unfused sample. The following features are revealed.

i) The free-burning arc in air and the gas-stabilized arc operated with the double-flow device at a high flow rate (30 l/min) tend to give poorer detection limits than the other arcs. These conditions must therefore be rejected for analysis.

TABLE 1

Detection limits (ppm) of chemical elements in the fused and unfused samples when arced in different evaporation modes⁴. Stabilization: double-flow device. Stabilizing gas: oxygen-argon

Sample	Fused			Unfused		
	slow	medium	fast	slow	medium	fast
Evaporation mode	slow	medium	fast	slow	medium	fast
Volume ratio O ₂ -Ar	1:19	1:9	1:3	1:19	1:9	1:3
Flow rate (l/min)	6	10	10	6	10	10
Evaporation period (sec)	370	200	105	330	175	95
Spectral line (Å):						
Cd I 3261.06	2.5	2.9	5	1	1	1
Ag I 3382.80	0.04	0.04	0.06	0.02	0.02	0.02
Be II 3130.42	0.01	0.01	0.05	0.005	0.02	0.04
Er II 3812.42	1	2.3	8	1.5	4	5
W I 2946.98	25	8.5	15	4	2	2

conclusions as to the «best» conditions can be drawn.

The various effects can be explained by considering the efficiency which elements enter the arc and the behaviour of the background²⁻⁴.

Detection limits for fused and unfused samples under various conditions

Detection limits were determined for fused and unfused samples in:

- i) The free-burning arc in air.
- ii) The gas-stabilized arc operated with the double-flow device¹ with different flow rates of a 1 : 9 oxygen-argon gas mixture.
- iii) The gas-stabilized arc operated with the NBS device⁹ with different flow rates of a 1 : 9 oxygen-argon gas mixture.
- iv) The gas-stabilized arc operated with the double-flow device with a 1 : 9 oxygen-helium gas mixture.

In addition, detection limits were determined for the unfused sample with different admixtures: lithium carbonate or lithium fluoride.

ii) As a first approximation, the other sets of operating conditions considered are equivalent. For some categories of elements, however, a particular set of operating conditions may produce substantially lower detection limits. For instance a LiF admixture or an oxygen-helium atmosphere has a favourable effect on the detection limits of refractory elements such as Be and Er when evaporated from an unfused sample.

The oxygen-helium arc has a definite disadvantage in that both the background and the line intensities are low⁴. Double or triple exposures are thus required to reach the optimum density level⁷. This superposition technique is an essential drawback when the amount of sample is limited and low absolute detection limits must be attained.

iii) In spite of large variations in the experimental conditions, the variation in the detection limits is often small. This result illustrates that a «burning-to-completion» technique intrinsically limits the detectability because the matrix of the sample inevitably produces a high background.

iv) In general, detection limits for the fused sample are poorer than for the unfused sample. The difference is considerable for highly volatile

elements (Cd) and highly refractory elements (W). The less favourable conditions for the fused sample result from increased background⁴, which nullifies the favourable effect of the increased efficiency with which the elements enter the discharge region when the sample is fused^{2,3}.

Precision of "absolute" line intensities

The precision of «absolute» line intensities was expressed as relative standard deviation (%) of the intensity. Results for spectral lines having a similar precision were pooled.

TABLE 2

Detection limits (ppm) of chemical elements in the fused and unfused samples when arced under various conditions.

Arc/Stabilization	Free-burning arc	Double-flow device				NBS device	
(Stabilizing) gas	Air	O ₂ -Ar (1:9)		O ₂ -He (1:9)		O ₂ -Ar (1:9)	
Flow rate (l/min)	—	10	20	30	10	10	15
Admixture	Li ₂ CO ₃	Li ₂ CO ₃	LiF	Li ₂ CO ₃	Li ₂ CO ₃	Li ₂ CO ₃	Li ₂ CO ₃
Element (fused sample):							
Cd	9	2.9	3.5	8	—	4	4
Ag	0.06	0.04	0.05	0.09	—	0.05	0.04
Be	0.2	0.01	0.01	0.01	—	0.02	0.02
Er	5	2.3	3.5	3	—	3	2
W	35	8	11	20	—	10	15
Element (unfused sample):							
Cd	5	1	1	1.5	2	0.8	1.5
Ag	0.04	0.02	0.02	0.03	0.03	0.015	0.02
Be	0.1	0.02	0.02	0.04	0.01	0.004	0.01
Er	3	4	4	6	1	2	2
W	7	2	2.5	7	10	4	2.5

Should we therefore reject the fusion technique in trace analysis? The answer depends on the analysis problem under consideration.

a) If systematic errors in the analysis results arising from the difference in behaviour between natural samples and synthetic standards must be avoided, isoformation of samples and standards by application of the fusion technique is indispensable. Some loss in detectability must be tolerated, however.

b) If the lowest possible detection must be reached, the fusion technique cannot be recommended, not only in view of the enhancement of the background caused by the flux but also because the flux inevitably introduces blanks.

In geological trace analysis, preliminary fusion often is an adequate technique, since the accuracy (correctness) is considerably improved, whereas the contaminants of the additives are seldom the elements sought for; so there is no problem of blanks. In the analysis of high-purity materials, however, the application of the fusion technique—and in general the use of additives—is frequently objectionable owing to contamination risks with a consequent deterioration of detection limits.

Most estimates of the standard deviation were based on four arcings. For three sets of operating conditions, however, results of twenty arcings (15 degrees of freedom per spectral line) were available. These results served as a starting-point for classifying the elements into groups. It is naturally not surprising, that the present classification links up very closely with those based on the efficiency^{2,3} or the detection limits.

Table 3 shows the classification of the elements along with the pooled relative standard deviations of the spectral-line intensity for each group under various operating conditions. Variables are the flow rate of the stabilizing gas (a 1:9 oxygen-argon mixture) and the «burn-out» method: a 30-sec burn-out period with a 25% oxygen concentration or a 3-min burn-out period with a 10% oxygen concentration.

Table 3 includes the number of degrees of freedom (v) upon which each value of the standard deviation is based and the square root of the F-ratio for normal distributions. The lowest value in each group and those values that are not significantly higher (5% level of significance) have been italicized.

We conclude that with the fused sample a flow rate of 10 l/min combined with a rapid burn-out gives results that are more readily reproducible than those obtained under the other conditions considered. In addition, results for elements of group 2 are better than those for the other elements.

by LiF was examined for the medium evaporation mode.

The results⁴ can be summarized as follows.

i) When the sample is fused:
a) Elements of high or medium volatility tend to give the best results with the medium evaporation mode.

TABLE 3

Precision of "absolute" line intensity attained with fused samples in gas-stabilized arcs in an oxygen-argon (1:9) atmosphere. The flow rate of the stabilizing gas and the "burn-out" method were varied.

Flow rate of stabilizing gas (l/min)		6	10	10		
«Burn-out»		fast ^a	fast ^a	slow ^b		
Group	Elements				v ^c	f(v ₁ , v ₂) ^d
1	Cd, Zn	15.0	9.7	12.2	30	1.85
2	Ag, Bi, Co, Ga, Pb, Pd, Sb, Sn	8.3	5.5	9.0	120	1.16
3	Be	18.6	9.0	14.9	15	1.55
4	Er, Gd, Y, Zr	13.3	15.2	22.2	60	1.24
5	W	22.3	17.7	23.2	15	1.55

^a A 30-sec burn-out period with a 25% oxygen concentration after disappearance of lithium.

^b A 3-min burn-out with normal (i. e. 10%) oxygen content after disappearance of lithium.

^c Degrees of freedom.

^d $f = s_1/s_2$ for normal distributions and a 5% level of significance.

Similarly, the precision was tested for other sets of operating conditions.

i) The gas-stabilized arc operated with the double-flow device:

a) With oxygen-argon gas mixtures of various oxygen contents (5, 10, and 25%) and a gas-mixture flow rate of 6 or 10 l/min (see Table 1): these conditions were previously defined as the low, medium, and fast evaporation modes.

b) With a 1:9 oxygen-argon gas mixture at different flow rates (6, 10, 20 and 30 l/min);

c) With a 1:9 oxygen-helium gas mixture.

ii) The gas-stabilized arc operated with the NBS device with different flow rates of a 1:9 oxygen-argon gas mixture (10 and 15 l/min).

iii) The free-burning arc in air.

The experiments were conducted on both the fused and unfused samples, the latter with Li₂CO₃ as an admixture. The effect of replacing Li₂CO₃

b) Refractory elements do not show a pronounced optimum; some conditions (free-burning arc and gas-stabilized arcs with a high flow rate) tend to give very poor results, however.

ii) When the sample is not fused, several sets of operating conditions give results equivalent to those obtained with the medium evaporation mode. This is the case with the arc in a 1:9 oxygen-helium mixture with a flow rate of 10 l/min and the arc in a 1:9 oxygen-argon mixture with a flow rate of 20 l/min. Also, LiF gives results similar to those found with Li₂CO₃ (medium evaporation mode).

iii) For elements of high or medium volatility the reproducibility of the absolute line intensity is 5-10%. The reproducibility is better when the sample is fused.

iv) For refractory elements the reproducibility in the absolute line intensity is 8-15%. The reproducibility is better when the sample is not fused.

Precision of line intensity ratios

For assessment of the reproducibility of line intensity ratios the line pairs shown in Table 4 were considered. The combinations are the «best» ones that can be taken on the basis of the volatilization characteristics and ionization energies of the elements and the excitation energies of the lines¹⁰⁻¹².

The line pairs have been divided into four classes.

i) Combinations that appear ideal in all respects¹⁰⁻¹².

ii) A combination that seems ideal, but proves to be rather poor.

iii) Combinations that are not favourable in view of the excitation energies of the lines and/or of the volatilization characteristics of the elements.

iv) A combination of two ion lines with poorly matching ionization and excitation energies.

Results of these measurements of precision are shown in Table 5. The following features are obvious.

i) Fair precision is obtained with line pairs of class 1, except for the free-burning arc in air and the gas-stabilized arc with a high flow rate. The precision does not depend on whether the sample is fused or not.

ii) For the pair Co I 3454/Pd I 3243, precision is satisfactory when the sample is fused, but poor when the sample is not fused. This curious difference must be attributed to the effect of the flux on the volatilization characteristics of the elements. In the unfused sample, palladium is present as its chloride and in this form the element evaporates more readily in the initial arcing periods than cobalt in the form of its oxide. This difference is removed when the sample is fused⁴.

iii) The combinations of class 3 are unfavourable, chiefly because of badly matching volatilization characteristics. In contrast to the situation in class 2, precision for class 3 is better for the unfused sample; this is because palladium evaporates more similarly to cadmium and zinc when present as its chloride⁴.

iv) The pair Be II 3130/Mn II 2702 gives reasonable results when the sample is fused, because the evaporation curves become more nearly alike⁴.

v) In the buffered arcs considered here the volatilization characteristics play a more important role than the spectral characteristics (ionization and excitation energies).

CONCLUSIONS

i) The conditions under which a gas-stabilized arc is operated (device, composition and flow

rate of the stabilizing gas) and the pretreatment of the sample (fusion, admixture) exert a marked influence on the limits of detection and the reproducibility of the analysis results.

ii) The nature and the magnitude of these effects differ according to the volatility and the carbide forming tendency of an element. Four categories of elements can be distinguished: highly volatile elements (e. g., Bi, Cd, Sb and Zn), elements of medium volatility (e. g., Ag, Co, Ga, Pb, Pd and Sn), refractory, carbide forming elements (e. g., Be, rare earths, Y and Zr), and highly refractory, carbide forming elements (e. g. W).

This classification is similar to that made on the basis of the influences of various factors on the efficiency with which elements enter into the arc^{2,3}.

This coincidence emphasizes the dominating role of the thermochemical conditions in the electrode primarily so far as the efficiency and secondarily so far as the detection limits and the reproducibility are concerned.

iii) For the fused sample the best detection limits and reproducibility are attained with the slow evaporation mode: double flow device, O₂-Ar (1 : 9), flow 6 l/min. However, the evaporation period of 6 min is inconveniently long. The medium evaporation mode [O₂-Ar (1 : 9), flow 10 l/min] will therefore be often preferable, although the detection limits for refractory elements are somewhat poorer (by a factor of 2).

iv) For the unfused sample with Li₂CO₃ as an admixture, the arcs in O₂-He (1 : 9) with a flow rate of 10 l/min are equivalent for elements of high volatility. For refractory elements, either the O₂-Ar arc with LiF instead of Li₂CO₃ or the O₂-He arc should be used.

v) Comparison of the detection limits attained in an optimized gas-stabilized arc with those reached in the free-burning arc in air shows that the following improvement factors are obtained: 3 to 10 for highly volatile elements, 1 to 2 for elements of medium volatility, and 2 to 10 for refractory elements (*).

Yet we must also recognize that, in spite of large variations in the experimental conditions, the variation in the detection limits is usually small. This result again illustrates that a «burning-to completion» technique intrinsically limits the de-

(*) For elements that have their most intense lines in the cyanogen band region a larger gain in detection limits is feasible, because these lines become available in the gas-stabilized arc.

TABLE 4

Spectral data for line pairs considered in reproducibility measurements¹³.

Line Pair	Apparent ionization energy (eV) ^a		Apparent excitation energy (eV) ^a	
	1	2	3	4
Sb I 2598/Bi I 2993	8.8	8.0	5.6	5.4
Pb I 2833/Sn I 2840	7.3	7.6	3.9	4.4
Ga I 2947/Sn I 2840	6.9	7.6	4.3	4.4
Y II 3217/Er II 3312	6.3	6 ^b	3.6	3.8 ^b
Er II 3312/Gd II 3359	6 ^b	6 ^b	3.8 ^b	3.7 ^b
Ag I 3383/Sn I 2840	7.9	7.6	3.7	4.4
Zr II 3392/Gd II 3359	6.7	6 ^b	3.4	3.7 ^b
Co I 3454/Pd I 3243	7.9	8.0	3.7	3.9
Cd I 3261/Pd I 3243	8.6	8.0	3.8	3.9
Zn I 3345/Pd I 3243	9.0	8.0	7.8	3.9
Be II 3130/Mn II 2702	9.0	7.3	4.0	7.8

^a Temperature \approx 6000° K.

^b True ionization or excitation energy.

TABLE 5

Reproducibility of the intensity ratio of analysis lines and reference lines for fused and unfused samples under different conditions.

Class of line pair	Relative standard deviation of line intensity ratio (%)							
	1		2		3		4	
	Fused	Unfused	Fused	Unfused	Fused	Unfused	Fused	Unfused
Sample								
Operating conditions:								
Free-burning arc in air	6.2	10.1	4.8	17.5	12.2	28.3	4.1	10.1
Gas-stabilized arc, double-flow device, O ₂ -Ar (1:9), flow rate 10 l/min.	4.4	4.4	3.7	10.6	10.3	6.7	5.3	16.6
Idem, flow rate 20 l/min.	8.1	4.8	7.6	18.6	15.0	10.8	6.6	8.5
Idem, flow rate 30 l/min.	9.0	9.9	3.9	20.5	18.6	14.0	11.3	20.7
Idem, NBS device, flow rate 10 l/min.	5.5	2.5	3.2	0.7	17.7	7.1	10.1	3.0
Idem, NBS device, flow rate 15 l/min.	6.7	6.2	4.6	15.2	13.1	10.8	5.3	49.5
Idem, double-flow device O ₂ /He (1:9), flow rate 10 l/min.	5.5	4.6	7.1	8.5	14.0	9.9	9.7	23.9

tectability, because the matrix of the sample inevitably produces a high background.

vi) High efficiency^{2,3} does not necessarily lead to low detection limits. The favourable effect of the efficiency is frequently offset or outweighed by the influence of the background.

vii) Using a gas-stabilized arc under optimum conditions, a precision of 5-10 % in the absolute line intensity can be attained for elements of high or medium volatility. For these elements the highest precision is reached when the sample is fused.

Precision is poorer (8-15 %) for refractory elements than for volatile elements, while the highest precision is attained when the sample is not fused.

viii) Using reference lines, a precision of 3.5 to 4 % in the intensity ratios of well-matched pairs is achieved.

ix) The high precision realized under optimum conditions has been attained without special measures for current stabilization. This again demonstrates that «stability of excitation» has little to do with external current control. As stated previously¹⁰, the volatilization process must be controlled by creating favourable thermochemical conditions in the electrode cavity. The variables that govern these conditions are the additives of the sample and the composition of the stabilizing gas, particularly the oxygen content. The proper choice of additive and gas composition will smooth the volatilization rate of the sample and inherently bring the current to a virtually constant level during the evaporation period. Accordingly, the current may be used as a monitor for checking the steadiness of burning, which is not equivalent to saying that a steady burn is obtained when the current is externally stabilized by some expensive device.

x) The conditions found optimal in the present experiment, viz.

- Gas-stabilizing device: double-flow device.
- Stabilizing gas: a 1 : 9 oxygen-argon mixture.
- Flow rate: 10 l/min.
- Burn-out: a 30-sec burn-out with a 25 %

oxygen content after disappearance of lithium do not necessarily apply to other types of sample. It should be possible, however, to adapt them to any kind of sample, primarily by varying the oxygen content of the stabilizing gas. Variation of the oxygen content also seems the obvious method of adaptation to other types of electrode.

Acknowledgement

The authors gratefully acknowledge the assistance of Mr. J. W. Elgersma and Mr. F. de Ruijter in the experimental work.

Eindhoven, March 1969.

REFERENCES

- F. J. M. F. MAESSEN and P. W. J. M. BOUMANS: «Spectrochim. Acta», **23B**, 739 (1968).
- P. W. J. M. BOUMANS, and F. J. M. F. MAESSEN: «Spectrochim. Acta», **24B** (in press).
- and — «15th Coll. Spectr. Intern», Madrid, 1969.
- and — «Spectrochim. Acta», **24B** (in press).
- and — «Z. Anal. Chem.», **220**, 241 (1966).
- and — «Z. Anay. Chem.», **225**, 98 (1967).
- Proc. «13th Coll. Spectr. Intern.», Ottawa, 1967, p. 136 (Adam Hilger, 1968); Proc. «14th Coll. Spectr. Intern.», Debrecen, 1967, p. 819 (Adam Hilger, 1968).
- K. LAQUA, W.-D. HAGENAH and W. WAECHTER: «Z. Anal. Chem.», **225**, 142 (1967).
- M. MARGOSHES and B. F. SCRIBNER: «Appl. Spectry», **18**, 154 (1964).
- P. W. J. M. BOUMANS: «Theory of Spectrochemical Excitation» (Hilger and Wats, 1966, Plenum Press, 1966).
- M. MARGOSHES: «Appl. Spectry», **21**, 92 (1967).
- W. B. BARNETT, V. A. FASSEL and R. N. KNISELEY: «Spectrochim. Acta», **23B**, 643 (1968).
- P. W. J. M. BOUMANS: «Spectrochim. Acta», **23B**, 559 (1968).

Determinación de macroconstituyentes en minerales de uranio mediante espectroscopía de lectura directa

por M. ROCA (*)

Los elementos estudiados han sido los siguientes: aluminio, calcio, fósforo, hierro, magnesio, manganeso, silicio, sodio y titanio.

La excitación se lleva a cabo con arco de corriente continua, habiéndose considerado varios tipos de electrodos de grafito y el empleo de diferentes patrones internos, así como la eliminación de los efectos matriz mediante la utilización de los siguientes elementos o compuestos como reguladores espectroquímicos. Ag₂O, BaCO₃, Bi₂O₃, CuF₂, CuO, Ga₂O₃, GeO₂, K₂CO₃, Li₂B₄O₇, Li₂CO₃, Ni, Pbs, Sb₂O₄, SrCO₃, ZnO y grafito.

De las curvas de volatilización-excitación con el tiempo de cada elemento en presencia de cada uno de los reguladores, se han deducido los tiempos de integración más adecuados en cada caso.

Para conocer la eficacia de los diferentes reguladores, se ha estudiado su acción correctora frente a las influencias debidas a una serie de elementos, en especial alcalinos y alcalinotérreos. Ante la imposibilidad de obtener buenos resultados para todos los macroconstituyentes con un mismo regulador, se ha optado por el empleo de una mezcla a partes iguales de Li₂CO₃ y SrCO₃, con la excepción del fósforo, que requiere el empleo del PbS.

Las mayores precisiones se han obtenido con el empleo de electrodos con cráter de 5 mm. de diámetro y 2,5 mm. de profundidad, y utilizando como patrón interno cobalto, estroncio, indio o litio, según el elemento.

Mediante el análisis de una serie de muestras de composición conocida, se ha podido establecer la bondad del método propuesto.

(*) Junta de Energía Nuclear. Madrid, España.

Geochemical analysis with a multi-channel direct reader employing direct current arc excitation (*)

by R. O. SCOTT (**), J. C. BURRIDGE (**), and R. L. MITCHELL (**)

SUMMARY

Modifications to a 49-channel Hilger and Watts 3-metre Polychromator, which make it more convenient for direct current cathode layer carbon arc analysis of powder samples such as rocks, soils and ashed plant material, are described.

A Hilger and Watts E789 3-metre Polychromator with 49 wavelength channels and 63 measuring channels has been installed at the Macaulay Institute and will be used for the analysis of the majority of the powder samples for which three large quartz spectrographs are at present employed. The materials analysed include powdered rocks and soils, and chemical concentrates of extracts of soils and plant materials, associated with a wide range of geochemical, pedological and agricultural problems. Modifications of the Polychromator to make it more suitable for analysis of such powder samples are described. Only items in which the instrument differs from the normal specification are mentioned.

EMISSION CONDITIONS

Cathode layer excitation in a direct current carbon arc is the standard method of excitation, with the powder samples, mixed with carbon powder, packed by hand into electrodes having a narrow bore, of the order of 1 mm. diameter by 8 mm. deep. Full details of sample preparation and the excitation technique have been presented elsewhere (4).

(*) Based on a paper presented at the XV Colloquium Spectroscopicum Internationale, Madrid, May 1969.

(**) The Macaulay Institute for Soil Research, Aberdeen, Scotland.

An enclosed arc stand (Hilger and Watts FS 21) is used with slight fan suction to extract fumes from vertically above the arc. It has been modified by fitting electrode clamps more suitable for arc emission, by transferring the arc-height control knob to near the foot of the stand and by counterbalancing the movements to provide smooth and accurate adjustments.

The external optical system consists of three lenses, a mask and a water cell. The source, 52 cm. from the horizontal entrance slit, is imaged with 2 : 1 reduction by the first lens at the mask, 33 cm. from slit. A narrow, adjustable horizontal aperture in the mask passes light from the cathode tip and about one third of the 10 mm. arc column, light from the anode being excluded. A second lens, immediately behind the mask, images the first lens at the slit, while a third lens at the entrance slit images the masked source at the grating. A 4 cm. water cell in front of the third lens serves to absorb infrared radiation, the heating effect of which might distort the grating.

WAVELENGTH CHANNELS

The instrument covers approximately the region 8.500-2.500 Å in the first order and Table I shows the 49 wavelength channels presently employed, together with details of the spectral order, exit slits, photomultipliers and filters used. Because of the proximity of many of the wavelength channels required it proved necessary to use multiple

exit slits, with up to 6 slits ruled on a single silica mirror, for lines closer than 4 mm. at the focal plane, the standard minimum exit slit separation. For a similar reason it proved necessary to incorporate a number of EMI 9526B 25 mm. diameter photomultiplier tubes in place of the 6256B 50 mm. diameter type normally used. Red sensitive types 9558B and D224C are used for three lines. The wavelength range was selected to include Cs 8521 Å, but a sufficiently sensitive photomultiplier has not been found and this channel has been replaced by K 7665 Å. Two other channels originally included have been abandoned; K 4044 Å has been replaced by Mn 4034 Å and Na 3302 Å in the second order by Na 5896 Å.

Four of the channels provide a basis for making background corrections. These are Bg 3274 Å, Bg 3451 Å, CN 4205 Å and Hg 5460 Å. The Hg channel also serves to check the position of the spectrum relative to the exit slits, which may drift out of adjustment as a result of fluctuation of ambient temperature or other instrumental changes. Five elements have been allocated one or more additional wavelength channels, for lines of different sensitivities, in order to cover the required ranges of concentrations. There are therefore available wavelength channels for 39 different elements, either for analysis or as internal standards.

SIGNAL MEASUREMENT

The digital voltmeter has a maximum of 3999 counts, equivalent to an integrated signal of about 4 V with minimum electrometer gain, although the integrating capacitor system can function linearly to at least 10 V. In order to make signals greater than 3999 counts readable on this digital voltmeter, or available on a punched tape output, an alternative measuring channel with a back-off bias can be used. As 63 measuring channels have been incorporated in the instrument, this technique can be applied to 13 lines. Lines giving readings greater than 3999 counts for which extra measuring channels are not available are manually recorded from an additional digital voltmeter reading to 10 V.

ORDER SEPARATION

Filters are used to separate first and second order radiation. Clear or coloured cellulose acetate sheet filters have been fitted to block second order radiation from all first order channels above

4000 Å, and also to reduce sensitivity as described later, while Chance 0X7 filters block first order visible radiation from second order ultraviolet lines between 2800 Å and 3350 Å. These filters do not completely separate second order lines above 3350 Å from first order emission as they transmit radiation above 6700 Å: a coloured acetate filter probably separates such second order lines from first order interference more efficiently. The 0X7 filters cannot be used for Zn 2138 × 2 Å and Be 2348 × 2 Å as very little radiation is transmitted below 2400 Å. Cells of 10 cm. path length filled with bromine vapour have been satisfactorily tested for these lines. A typical cell passes 60 per cent of the Zn 2138 Å radiation and less than 0.05 per cent of the first order radiation at 4276 Å.

SENSITIVITY CONTROL

The cathode layer arc provides considerably greater emission intensity than the spark sources for which the Polychromator was originally designed. The integrated signals on a large number of channels were too large to be measured at the minimum sensitivity settings provided by the manufacturer. The sensitivity on these channels has been reduced in two ways (Table I), either by adding a series resistor, usually 5MΩ, to the appropriate photomultiplier dynode chain, thus reducing the input voltage and obtaining a five-fold reduction of sensitivity, or by fitting a filter of the appropriate colour and transmission in front of the photomultiplier. In several instances a coloured rather than a clear cellulose acetate order-sorting filter serves the two purposes. The first method is preferred as it has the advantage that the tube dark current is also reduced. Coloured acetate filters are used above 3200 Å; but for Si 2516 Å a thin film of evaporated Al on a fused silica (Spectrosil) base, with a transmission of about 30 per cent, is employed. The coarse sensitivity controls supplied by the manufacturer, which vary the EHT on each photomultiplier, cover an approximately 1000-fold range, so that even after the sensitivity reduction described above, an element like Si can be determined both as a major and as a trace constituent.

EXPOSURE TIME

An important modification concerns the method of controlling exposure time. The standard instrument has two timers with maximum setting of 60 s; one is to provide for a pre-exposure, the

TABLE I
Hilger and Watts E789 3-metre Polychromator
Wavelength Channel Details

Element and Wavelength (Å)	Exit Slit	E. M. I. P. M. Type	Order Separation Filter	Sensitivity Reduction	
				Factor	Method
Ag 3382.9 × 2	S	9526B	OX 7		
Al 3944.0	S	9526B		10000	R + F
B 2497.7	M	9526B			
Ba 4554.0	S	9526B	F	20	R + F
Be 2348.6 × 2	S	9526B	Br		
Bi 3067.7	S	9526B			
Bg 3274.7 × 2	S	9526B	OX 7		
Bg 3451.1 × 2	S	9526B	OX 7		
Ca 4425.4	S	9526B	F	50	R + F
Cd 3261.1	M	9526B			
CN 4205.1	M	9526B	F		
Cp 3453.5	S	6256B		5	R
Cr 4254.3	M	9526B	F	50	R + F
Cu 2061.2	M	9526B			
Cu 3274.0	M	9526B			
Fe 3021.1 × 2	S	9526B	OX 7		
Fe 3116.6	S	9526B			
Fe 3196.9	M	9526B			
Ga 2943.6	M	9526B			
Ge 2651.2	S	6256B			
Hg 5460.7	S	9526B	F		
In 4511.3	S	9526B	F	15	R
K 7664.9	D	9558B	F		
La 4333.7	S	9526B	F		
Li 6707.8	D	9558B	F	5	R
Mg 2779.8	M	9526B		5	R
Mn 2801.1	M	9526B		5	R
Mn 4034.5	S	9526B	F	20	R + F
Mo 2871.5	M	6256B			
Mo 3170.3	M	6256B		5	R
Ni 3414.8	N	9526B			
Na 5895.9	D	9526B	F		
P 2553.3	M	9526B			
Pb 2833.1 × 2	S	9526B	OX 7		
Pd 3421.2 × 2	S	9526B	OX 7		
Rb 7800.2	S	D224C	F	5	R
Sb 2877.9	M	9526B			
Sc 4246.8	M	9526B	F		
Si 2516.1	M	6256B		20	R + Al

Element and Wavelength (Å)	Exit Slit	E. M. I. P. M. Type	Order Separation Filter	Sensitivity Reduction	
				Factor	Method
Sn 2840.0	M	9526B			
Sr 4607.3	S	9526B	F	20	R + F
Ti 3242.0	M	6256B		50	R + F
Tl 2767.9	M	9526B			
V 4379.2	S	6256B	F	50	R + F
W 2947.0	M	9526B			
Y 3327.9 × 2	S	9526B	OX 7		
Zn 2138.6 × 2	M	6256B	Br		
Zn 3345.0	S	9526B			
Zr 3392.0	S	9526B			

Key to Abbreviations.

- A. Aluminium film filter, see text.
Bg. Channel for background correction.
Br. Bromine vapour filter cell, see text.
D. Double slit, 2 × 80 μm, see text.
F. Clear or coloured acetate filter (Griffin and George Ltd., Wembley, England, Cat. No. L54 910).
M. Multiple ruled slit, 85 μm, see text.
N. Single slit, 50 μm.
OX7. Ultraviolet optical filter (Chance Brothers Ltd., Smethwick, Birmingham, England).
R. Resistor in series with dynode chain.
S. Single slit, 85 μm.

other controls the integrated exposure period. Pre-exposure is not required with the arc techniques used, and such timers are not adequate for total consumption burns which last up to 3 min. Moreover, it was desired to be able to integrate the signals for certain volatile elements only over the initial period of the arc burn. Tennant (5), for example, has illustrated how the use of selective volatilization with an anode excitation spectrographic technique can improve sensitivity. To meet these requirements, the manufacturer has installed two auxiliary clocks providing up to 5 min exposure which may be used as an alternative to the standard exposure timer. Each clock controls the integration of a selected group of wavelength channels. By setting both clocks to the same value, all channels can be integrated for the same length of time. By setting the clock controlling the channels for volatile elements to a shorter time than the other, it is possible to integrate this group of channels over only the part of the burn during which the volatile elements are completely consumed. This enables higher line: background ratios to be obtained for such elements and should improve sensitivity.

An integrating circuit is also provided which enables the total exposure time to be automatically recorded.

SELF-REVERSED LINES

The most sensitive lines of the alkali metals are generally suitable only for the determination of trace amounts on account of self-absorption at higher concentrations. In a cathode layer arc, the lines K 7665 Å and Na 5896 Å, for example, show marked self-reversal above 1 per cent, a level which occurs in many rocks. With anode excitation, reversal can occur at much lower contents. Alternative lines such as K 4044 Å and Na 3302 Å have proved insufficiently sensitive for determinations at low levels; the lower limit in the cathode layer arc being about 0.1 per cent.

A concentration range of 0.01-10 per cent can be covered using the readily self-reversed K 7665 Å line by the technique previously described (1). This involves the use of a double exit slit which passes light from both wings of the line and none from the central self-absorbed region. Double

slits based on the same principle are being fitted to the Na 5896 Å and Li 6707 Å channels. This device enables determinations to be made at low contents and also at levels above 1 per cent, the latter often being required to make corrections for background and matrix effects arising from variations in the alkali metal content of the sample.

BACKGROUND CORRECTION

The combination of the modifications described above has made the 3-metre Polychromator suitable for the analysis of a wide range of geochemical powder samples using a cathode layer arc source. It should be stressed, however, that proper use of the instrument entails accurate correction of signals for underlying background emission. When attempting to make determinations near the limit of detection, the line: background ratio may be as adverse as 1 : 10. In such a situation, a 5 per cent error in background correction would be equivalent to a 50 per cent error in line intensity measurement.

Variations in background signal arise from fluctuations in excitation conditions and from major changes in sample composition. The relative importance of these two factors depends on the arc technique employed. Source fluctuations lead to random variations in background which require observation at as many wavelengths as possible in order to make appropriate corrections. Matrix variations tend to be systematic and corrections are more readily established. Evaluation by digital computer is indispensable for the full application of background and matrix corrections.

In the analysis of plant ash, it has been found that background emission at certain wavelengths depends largely on Ca content. For instance, at Cu 3274 Å, the change in background signal between an ash containing 2 per cent Ca (e. g. a cereal grain) and one with 20 per cent Ca (e. g. a herbage with high clover content) is approximately equivalent to the signal from 50 ppm Cu. Similar matrix changes occur with rock and soil samples. Background correction is therefore essential and must be very efficient when contents of Cu (and many other trace elements) of 10 ppm or less are to be determined. When it is known that certain samples contain a negligible amount of a particular element, that element channel may also be used as an additional channel for background correction, to supplement the four background channels specifically allotted. It has been found that the channels 3261 Å and 2947 Å are particularly useful in samples with negligible Cd and W contents.

Variation in the Fe content also affects background. An assessment of the Fe content can be made by employing Pd 3421 Å as internal standard and Fe 3197 Å for the determination. The Fe contents of the U. S. Geological Survey standard rocks (2,3) were determined to check the method and the results of duplicate burns were adequate for matrix correction.

The typical improvement of a working curve obtained by applying background correction is shown in Fig. 1 which illustrates the determination of Co in an alumina matrix using Fe as in-

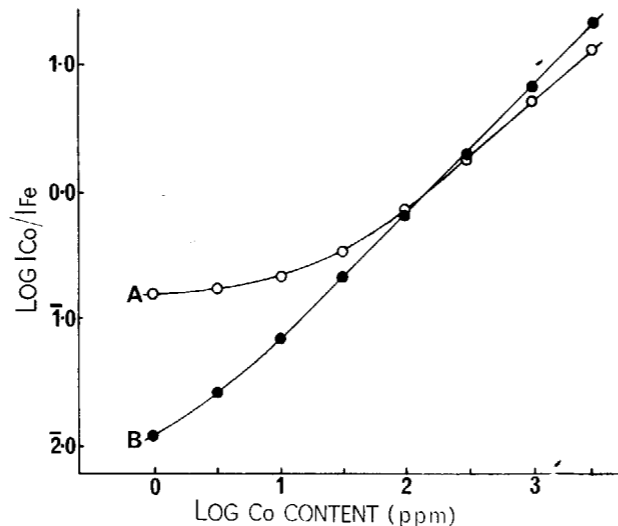


Fig. 1.—Working curves for cobalt (Co 3453.5 Å) in an alumina matrix with iron (5 per cent Fe_2O_3 , Fe 3196.9 Å) as internal standard; A, Without background correction; B, With simple background correction.

ternal standard. At about 10 ppm, the uncorrected curve flattens off, but after applying a simple correction based on the 3451 Å channel reading, the curve becomes almost straight down to 1 ppm. Over the range 30-1000 ppm, the coefficient of variation employing background correction has been found to average 4.4 per cent for standard samples arced throughout a 5-month period by different analyst. An alumina-based sample containing about 100 ppm Co arced 22 times in the same period had a coefficient of variation of only 2.7 per cent. Recent results indicate that more refined background correction should provide even better reproducibilities. Preliminary curves for other elements, including Cr, Ni, Mo, Pb, Sn, V, Ti, Ag and Zn, show that the analytical performance of the Polychromator will generally be better than that of the spectrographic techniques employed up to now (4).

INTERELEMENT EFFECTS

In addition to background variation caused by changes in the major constituents of a sample, specific line interferences can also occur and appropriate corrections must be made. An indication of the magnitude of some line interferences that arise with the Polychromator is as follows:

Cr 2840.0 Å on Sn 2840.0 Å; 1 per cent Cr \equiv 100 ppm Sn
 Ni 3197.1 Å on Fe 3196.9 Å; 1 per cent Ni \equiv 1 per cent Fe
 V 3261.1 Å on Cd 3261.1 Å; 1 per cent V \equiv 1000 ppm Cd
 Fe 3067.9 Å on Bi 3067.7 Å; 1 per cent Fe \equiv 10 ppm Bi

Correction for this type of interference can readily be made if a channel to determine the content of the interfering element is available, especially when the data can be evaluated by digital computer.

Variation in the major constituents, besides modifying the background and producing interfering lines, may also affect the analysis line emission. An increase from 0.5 per cent K to 5 per cent K in a rock or a soil can cause a several-fold increase in Li 6707 Å emission. The double slit technique mentioned above gives the K content with accuracy adequate for making the necessary matrix corrections.

SIGNAL EVALUATION

Direct reading equipment which has the many channels required for geochemical analysis cannot be used efficiently without recourse to an electro-

nic computer. Where complex corrections for background, matrix and line interferences are required, an analogue computer is not adequate, and the necessary computations can scarcely be made if the integrated channel counts are not readily available. The type and quantity of data needed for the corrections mentioned above require a digital computer with at least the capacity provided by an IBM 1130 system. If the direct reader output is recorded on an electric typewriter, the data have to be transferred manually to punched card or tape before computer use. This is both time-consuming and a potential source of error and provision should be made for the direct reader to give a punched tape output: this facility is available with the Hilger and Watts Polychromator and will shortly be incorporated in the instrument described herein. The experience gained during the initial period of operation made it possible to define precisely the tape punch requirements.

REFERENCES

- (1) BURRIDGE, J. C. and SCOTT, R. O. (1968): «Spectrosc. Letters», 379-85.
- (2) FLANAGAN, F. J. (1969): «Geochim. cosmochim. Acta», 33, 81-120.
- (3) FLEISCHER, M. (1969): «Geochim. cosmochim. Acta», 33, 65-79.
- (4) MITCHELL, R. L. (1964): «Tech. Commun. No. 44A, Commonw. Bur. Soils, Harpenden, England», 225 pp.
- (5) TENNANT, W. C. (1967): «Appl. Spectrosc.», 21, 282-85.

Determination of trace elements in rocks by spectrograph

by A. PETHO

SUMMARY

A rapid spectral analytical method of satisfactory exactness and sensitivity for the quantitative determination of trace elements in rocks and drilling core samples is treated here by the author. The powdered rock sample was blended in a 1 to 1 ration with the buffer consisting of a mixture of CaCO_3 and spectral carbon likewise in a 1 to 1 ration and containing 25 mg/g. of Sb as internal standard. The powder blend was put into a hole in a carbon electrode, induced by high-voltage spark, and analysed by a Zeiss Qu-24 spectrograph. 24 elements were determined with a relative error of less than 10 %. The method has a sensitivity of 0,01 % or even lower. The operation instructions and the analysis line couples used are given.

INTRODUCTION

In our days trace elements have an ever increasing importance in geochemical exploration in general, and in prospecting for oil in particular. The distribution, presence, absence, or enrichment of certain specific trace elements in the oil bearing or even in barren rocks gives significant information for the oil geologist. Therefore it is becoming more and more important to determine, together with the macrocomponents, the metallic trace elements detectable in the rocks. As various elements are to be determined, some of which occur in very small concentrations, the determination can be best performed by spectral analysis.

MATRIX, AND STANDARDS

In our laboratory we strived after developing a method as general as possible in order that it may be applied to possibly all kinds of rocks. In this case, of course, the effect of matrix occurring with the various rocks must be taken into account. This is the main problem with the development of the method. As we did not dispose of rocks either free of the elements to be examined or containing them in know concentrations, we pro-

duced both the base and the standards synthetically, of spectral-pure chemicals. The composition of the base is contained in Table 1:

TABLE 1
Composition of the rock-simulating base

Compound	%	Element	%
CaSO_3	35	Ca	14,2
MgO	25	Mg	15,0
SiO_2	15	Si	6,9
Al_2O_3	15	Al	7,9
Fe_2O_3	10	Fe	7,0

This base was used for making the standards, in which the 19 trace elements were blended in predetermined concentrations. The lowest concentration for all trace element was 0,01 %, the highest 0,1, 1,0, 3,0, and for some elements even 10 %. Besides, as we wished to extend the determination also over the 5 macroelements the base was composed of, in 5 standards the concentration of each element was varied in a way that the total quantity of their compounds should

TABLE 2 (Continúa)

Analytical line, filter grade	Reference line	Evaluation method			NOTES	Parameters of Gevaert 38 D 50 emulsion		Fixed concentrations		Reciprocal slope b of evaluation curve	Average deviation %	Maximum error, caused by matrix effect	
		A-D	H	M		$\frac{K}{\gamma}$	γ	C_0	C_m				b
Cd 2285 I	background	Cd/disturb. h			Corr. with Fe 2260,6 or the background of Cd-line	0,37	0,73	0,0097	0,0183	1,02	26	± 6	+ 67
Ba 2835 I	Sb 2670	Ba h			At less than 30, background corr.	0,30	1,07	0,5	0,93	1,03	26	± 9	
As 2349 I	Sb 2670	As/h				0,35	1,60	0,62	1,31	1,24	26	± 4	
B 2496 I	Sb 2670	B				»	»	0,02	0,055	1,65	27	± 4	
Al 2575 II	background	Al h			At lower concentrations, grade I.	»	»	0,132	0,34	1,47	28	± 38	
Cu 2824	Sb 2670	Cu/h				»	»	0,7	1,26	0,82	30	± 5	
Pb 2893 I	»	Pb			At less than 90, background corr.	»	»	0,126	0,35	1,48	31	± 2	
Mg 2915 I	background	Mg h				0,30	1,50	0,62	1,78	1,48	31	± 10	
Mn 2933 I	Sb 2670	Mn			At less than 40, background corr.	»	»	0,106	0,25	1,20	31	± 13	
Ti 2956 I	background	Ti h			At less than 10, Ti 3372	»	»	0,061	0,154	1,28	31	± 6	
Fe 2984 I, III	»	Fe h				»	»	0,109	0,4	1,82	31	± 9	
Si 2987 II	Sb 2670	Si h				»	»	9,4	23,3	1,27	31	± 10	
Ni 3003 II	background	Ni h		Ni h	At less than 20, Ni 3414	»	»	0,0181	0,047	1,35	31	± 4	
Cr 3021 II	»	Cr/h				»	»	0,0029	0,011	1,82	31	± 14	
Sn 3034 I	»	Sn/h				»	»	0,0095	0,023	1,24	31	± 5	

TABLE 2 (Conclusion)

Analytical line, filter grade	Reference line	Evaluation method			NOTES	Parameters of Gavaert 25 D 50 emulsion		Fixed concentrations	Reciprocal slope b of evaluation curve	Average deviation	Maximum error, caused by matrix effect
		A-D	H	M		\mathcal{K}/γ	γ				
Mn 3044 I	background	Mn/h				>	0,057	0,16	1,44	31	± 3
V 3056 I	Sb 2670	V/h Sb				>	0,41	1,01	1,21	32	± 6
Cu 3274 III... ..	background	Cu/h			At less than 20, grade II.	0,35	0,00099	0,0029	1,46	32	± 7
Na 3308 II	>	Na/h			At less than 20, grade I.	>	0,07	0,2	1,41	32	
Zn 3345 II	>	Zn/h			At less than 10, grade I.	>	0,0115	0,042	1,76	32	± 5
Ti 3372 I	>	T/h				>	0,018	0,052	1,43	32	± 9
Ag 3382 III... ..	>	Ag/h			At less than 40, grade II.	>	0,00056	0,00187	1,57	32	± 9
Co 3405 II	>	Co/h				>	0,0052	0,0132	1,25	32	± 10
Ni 3424 I	>	Ni/h				>	0,0022	0,008	1,78	32	± 9
Zr 3438 I	>	Zr/h				>	0,0058	0,023	1,59	32	± 8
K 3446 I	>	K/h				>	7,8	17,0	1,06	32	
B 3452 I	>	B/h				>	1,26	2,74	1,06	32	
Sr 3464 I, III... ..	>	Sr/h		Sr/h		>	0,049	0,129	1,28	33	± 4
K 4044 II	>	K/n			At less than 40, back-ground corr.	>	1,6	3,05	0,88	32	
Cr 4254 I, III... ..	>	Cr/h		Cr/h		>	0,048	0,0105	1,09	31	± 11

always amount to 100 %, but the concentrations of the element themselves should vary within the limits of 0,1 to 30 %. Considering the fact that the average error of the method (see below) with these elements reaches or somewhat surpasses 10 %, the determination of the macroelements can only be considered as approximative.

BUFFER, INTERNAL STANDARD

From the composition of the base described above it can be seen that a highly dolomitic silicate rock (marked hereinafter by A-D), that is, some compound rock is simulated. In practical oil prospecting, however, almost completely pure rocks also occur, with which the appearance of matrix effects is highly probable. Sand and calcite are occurring most often, wherefore for our base experiments we made such standards too, in which the base was pure SiO₂ (marked by H) and CaCO₃ (marked by M) respectively. These three bases were then compared with the help of such synthetic samples, in which the elements to be examined were equally contained in a concentration of 0,1 %.

In the course of our experiments performed earlier (1) we already saw, that the buffer material can be used most advantageously, if blended with spectral carbon. On the other hand, it is not very advantageous for trace analyses to use the buffer in large quantities, as it reduces the sensitivity of the analysis. For our experiments we made the spectrographic powder blend as follows: the material to be examined was mixed in a 1 to 1 ratio to a powder blend which consisted of spectral carbon and of the buffer examined, likewise in a ratio of 1 to 1. The buffer contained Sb in a concentration of 25 mg/g., serving as internal standard. As buffer material SiO₂ and CaCO₃ were tried.

For our experiments we made eight parallel spectrograms with the three different bases (AD, H, M), and we examined which buffer eliminates best the difference of the ΔY average, caused by the matrix of the various elements contained in identical concentrations. The matrix effect could be considered as eliminated when this difference was $< 0,1 \Delta Y$. For the comparison the corresponding lines of Sb and the background of the various analytical lines were equally considered.

From the experiments we drew the conclusion that CaCO₃ is a much better buffer than SiO₂. The spectrograms made with SiO₂ by the technique already elaborated (1) were, on the one hand, under-exposed, but on the otherhand, of

the 24 elements examined there were but a few, for which no matrix effect could be observed.

In contrast CaCO₃ proved to be an excellent buffer for the various rocks. Of the 24 elements examined matrix effect could be observed only for Cr and Cu in small concentrations and for Cd (Table 2); in the case of Cd and Cr only with H base, and in the case of Cu with M base and in reserved direction. For Cr and Cd this could be attributed, in all probability, to the extreme wavelength values of the lines measured, and for Cd, besides, to the disturbance-line correction necessary because of the disturbance by the iron.

ANALYTICAL LINES, EVALUATION CURVES

With the selection of the analytical lines it was often very difficult to prevent coincidences, because of the many elements and the relatively little dispersion. For the comparison sometimes the Sb 2670 line, and sometimes the background of the analytical line was used, depending on how matrix effect and scattering could be better reduced. As mentioned above, the evaluation curves had been plotted with the help of synthetic standards. Where for small concentration the curve inclined upwards, we used partial or complete background correction. For the Cd 2265 line we had to use disturbance-line correction because of the disturbance by Fe. All data necessary for evaluation have been compiled in a so-called evaluation table (Table 2). In the column «evaluation method» entries for the sandy and limy bases were made only in the case if alterations were necessary as compared to the clayey and dolomitic ones. The letter after the virgule stands for an eventually necessary correction (h = background correction), and that under the fraction-line for the basis of comparison.

For the standards the lower limit of the concentrations of the so-called trace elements is generally 0,01 %, however, in most cases by far the less concentrations can also be measured, by the extrapolation of the evaluation curves. As it can be seen from the Table, the average scattering of the elements, with a few exceptions, is below ± 10 % (relative), which permits an exact and reliable measurement for the microelements. This exactness for the macroelements corresponds rather to an approximative quantitative analysis. This is valid especially for Al, the scattering of which is extraordinarily high as compared to that of the other elements, therefore the analysis results that can be given for Al are only of an informative character.

OPERATION INSTRUCTIONS

Generating: of the Feussner principle, high voltage.

Peak voltage: 17 kV.

Capacity: 24 nF.

Self-inductance: 5 m Hy.

Electrode spacing: 2 mm.

Preburning of electrode: 0 sec.

Exposure: 100 sec.

Spectrograph: Zeiss Qu 24.

Slit width: 10 μ .

Graded filter. 100/50/10.

Emulsion: Gevaert Scientia 23D50, Kodak B 10.

Processing: Kodak D 19 developer, 18° C, 5 min., acidic fixation after 1 % acetic acid interruption.

Photometer: Zeiss Schnellphotometer.

Evaluation: by Spectratoc calculator, general evaluation curves, by one adjustment test.

LITERATURE

- (1) PETHŐ, A.: *Kőolaj és Földgás (Petroleum and Natural Gas)*, 2/102, 6. 185-188 (1969).

Anwendung de infraroter Spektroskopie zur Erosterung des Mechanismus der Aktivierung der Montmorillonite

M. PISARČIK y D. GRMAN

RESUMEN

Con ayuda de una técnica de espectroscopia infrarroja se investiga la cinética del proceso de activación, producido mediante tratamiento con ácido. La absorbancia de las bandas características en la zona 8-25 μm fue medida en función del tiempo de activación. Se comprobó el influjo de la sustitución del catión central en los octaedros, en las curvas cinéticas. Las curvas constituidas de este modo, se interpretan en correlación con las curvas de solución. Las curvas de solución fueron derivadas de la dependencia del logaritmo de la concentración de los cationes lixiviados con la activación. Se ha mostrado el influjo de la since libre en la montmorillonita sobre la curva de la dependencia del logaritmo de la absorbancia desde el tiempo de activación. Según forma, las curvas pueden subdividirse en diferentes grupos. Las curvas cinéticas confirman la suposición de que el orden de la reacción tiene un carácter formal. El proceso de activación de los montmorilloníticos se desarrolla como un complejo de varias reacciones. El mecanismo de estas reacciones se discute con los resultados conseguidos.

ZUSAMMENFASSUNG

Die Kinetik des durch Säurebehandlung hervorgerufenen Aktivierungsprozesses wird mit der infraroten Spektroskopie untersucht. Die Absorbanz der charakteristischen Bande im Bereich 8-25 μm wurde in Abhängigkeit von der Aktivierungszeit gemessen. Der Einfluss der Substitution des Zentralkations in den Oktaedern auf den Verlauf der kinetischen Kurven wurde festgestellt. Die auf diese Weise konstruierten Kurven werden in Korrelation mit den Lösungskurven interpretiert. Die Lösungskurven wurden von der Abhängigkeit des Logarithmus der Konzentration der ausgelaugten Katione von der Dauer der Aktivierung abgeleitet. Der Einfluss des freien SiO_2 im Montmorillonit auf den Verlauf der Abhängigkeit des Logarithmus der Absorbanz von der Dauer der Aktivierung hat sich gezeigt. Der Form nach, können die Kurven in verschiedenen Gruppen unterteilt werden. Der Verlauf der kinetischen Kurven bestätigt die Vermutung, dass die auf Grund der Lösungskurven bestimmte Ordnung der Reaktion nur einen formellen Charakter hat. Der Aktivierungsprozess der montmorillonitischen Tone verläuft als ein Komplex mehrerer Reaktionen. Der Mechanismus dieser Reaktionen wird mit Bezug auf die gewonnenen Ergebnisse diskutiert.

Es ist bekannt, dass die montmorillonithaltigen Erden durch Säureeinwirkung aktivierbar sind. Dadurch entstehen Produkte mit einer höheren Entfärbungskraft, als sie den ursprünglichen Erden eigen ist. Der Aktivierungsprozess beruht auf der Wirkung der heissen Salzsäure auf die montmorillonithaltigen Erden und die Erhöhung der Entfärbungskraft hängt von der Dauer der Säureeinwirkung ab.

Crepaz und Mitverfasser (1) befassten sich mit den Strukturänderungen des Montmorillonits während seiner Aktivierung durch Säureeinwirkung.

Änderungen, welche in den IR-Spektren im Bereich 2-15 μm auftraten, wurden nur qualitativ ausgewertet.

Um der Mechanismus der Aktivierungskinetik aufzuklären, verfolgten wir die Intensitätsänderungen in den IR-Spektren der Montmorillonite.

Das IR-Absorptionsspektrum des Montmorillonits wird durch einige Absorptionsbanden charakterisiert. Im Bereich 2,6-3,1 μm befinden sich die Absorptionsbanden, die den Schwingungen der OH-Gruppen angehören. Im Bereich 6-14 μm befinden sich zwei intensive Banden, die Si-O Valenz-Sch-

wingungen in den Tetraedern des Montmorillonits angehören. Diese Banden liegen bei 9 μm und 9,6 μm . Bei 10,9 μm liegen Banden, die den Schwingungen Si-OH zugeschrieben werden. Eine aussergewöhnliche Funktion hat die Bande bei 12,6 μm . Diese Bande ist das Mass des freien

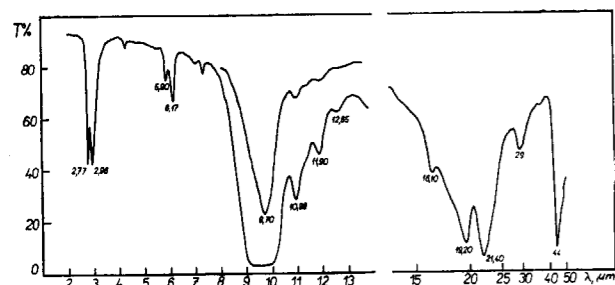


Abb. 1.—Spektrum des Montmorillonits der Lokalität Askangel im Bereich 2—50 μm .

lenzschwingungen der Siliciumatome in den Tetraedern, die in den kreisförmigen Formationen gruppiert sind, zugeschrieben. Unaufgeklärt ist bisher die Zuschreibung der Bande mit einer schwachen Intensität bei 16,1 μm . Im Bereich 19-22 μm sind zwei starke Bande bei 19,1 μm gehört den Si-O-Al-Schwingungen an und die Bande bei 21,1 μm bildet antisymmetrische Si-O-SiO₂ in den Montmorilloniten und wird den Va-

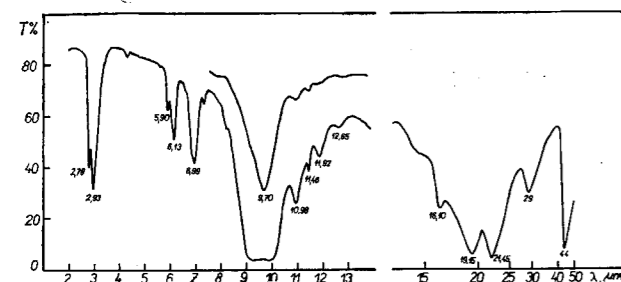


Abb. 2.—Spektrum des Montmorillonites der Lokalität Ginovec im Bereich 2—50 μm .

Vibrationen zur Bande 9,1 μm . Im langwelligen Bereich sind zwei Banden, und das die Bande bei 29 μm , welche den Schwingungen der oktaedrischen Al-O Bindungen zuzuschreiben ist und die Bande bei 45,5 μm , die den ν_3 Si-O-Vibrationen in den Tetraedern angehört.

Den Verlauf der Säureaktivierung haben wir bei Montmorilloniten dreier Lokalitäten verfolgt. In der Abb. 1 und 2 sind die Spektren der Lokalität

Askangel (UdSSR) und Ginovec (Jugoslavien). In diesen beiden Proben ist der freie SiO₂ Gehalt unter 2 %. Die dritte Probe aus Lastovce (CSSR) [Abb. 3] enthält ca. 20 % freies SiO₂.

Auf der Abbildung 4 sind die Änderungen im Spektrum des Montmorillonits der Lokalität (Gino-

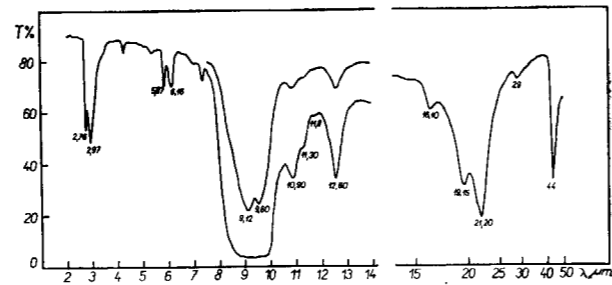


Abb. 3.—Spektrum des Montmorillonites der Lokalität Lastovce im Bereich 2—50 μm .

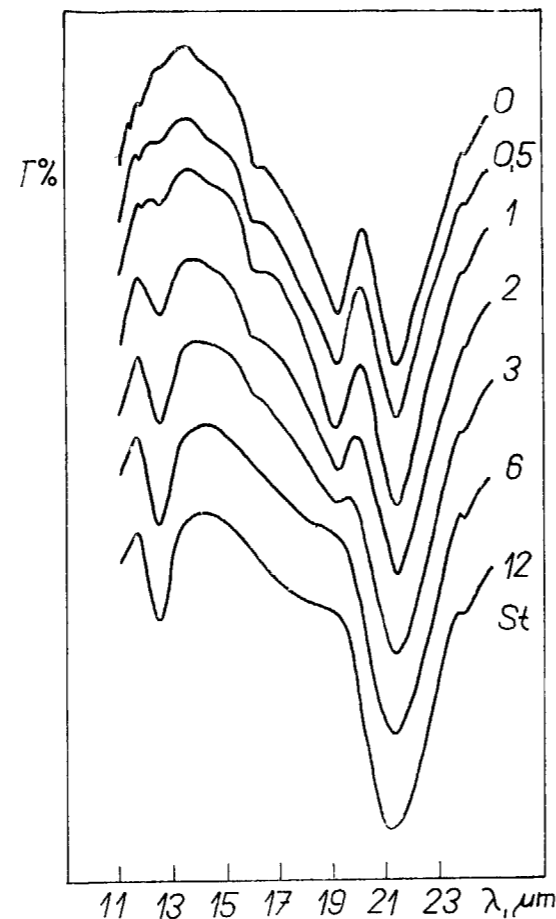


Abb. 4.—Änderungen im Spektrum des Montmorillonits der Lokalität Ginovec im Bereich 11—25 μm .

vec im Bereich 11-25 μm zu sehen. In der ursprünglichen Probe befindet sich auch bei 12,6 μm keine Bande, diese tritt wieder im Verlauf des Aktivierungsprozesses auf und wächst. Eine markante Bande ist bei 19,1 μm , welche mit fortschreitender Aktivierung verschwindet. Dieselbe zeitliche Abhängigkeit weist auch die Bande bei 29 μm auf. Die schwache Bande bei 16,1 μm verschwin-

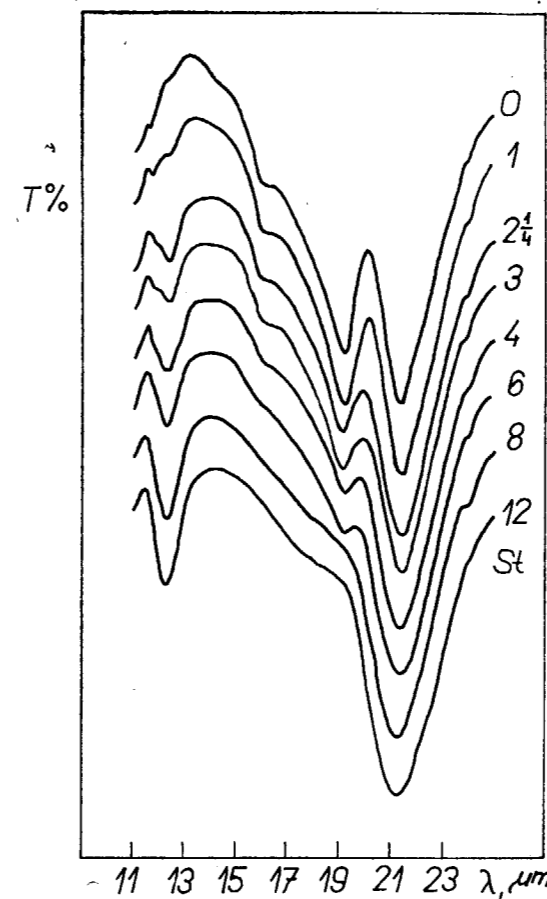


Abb. 5.—Änderungen im Spektrum des Montmorillonits der Lokalität Askangel' im Bereich 11—25 μm .

det mit fortschreitender Aktivierung. Dieselben Änderungen im Aktivierungsverlauf sind auch im Spektrum des Montmorillonits der Lokalität Askangel bemerkbar (Abb. 5). Auf der Abbildung 6 ist der Aktivierungsverlauf im Spektrum des Montmorillonits der Lokalität Lastovce sichtbar. Die Anwesenheit des freien SiO₂ in der ursprünglichen Probe wird von der Bande bei 12,6 μm indiziert. Der Bereich 19-50 μm weist ähnliche Änderungen wie der vorhergehende Fall auf. Die Bande bei 16,1 μm bei der Lokalität Lastovce bleibt während der Aktivierung unverändert.

EXPERIMENTELLER TEIL

Für den Bereich 2-15 μm wird die Konzentration von 0,4 mg der Probe/300 KBr benützt und im Bereich 11-50 μm 0,6 mg der Probe/300 mg KBr. Die Proben zur Messung der IR-Spektren wurden mit der KBr-Pressstechnik hergestellt. Die

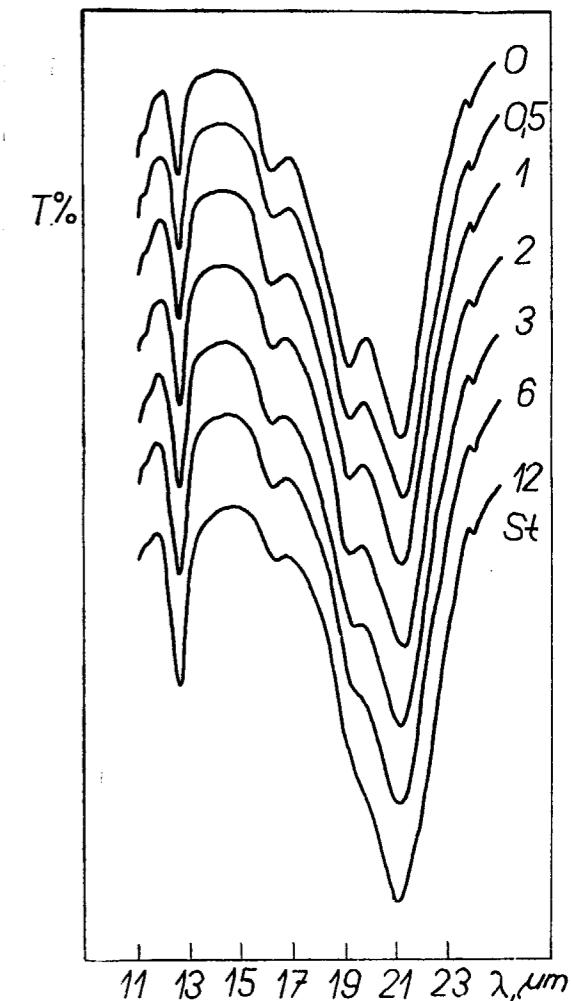


Abb. 6.—Änderungen im Spektrum des Montmorillonits der Lokalität Lastovce im Bereich 11—25 μm .

Spektren wurden mit dem Spektrophotometer Perkin-Elmer 221 mit Prismenoptik und Perkin-Elmer 225 mit Gitteroptik gemessen.

Inwiefern von Autoren [2] auf Grund der Abhängigkeitskorrelation der Menge der ausgelaugten Kationen von der Aktivierungsdauer festgestellt wurde, dass bei einigen Montmorilloniten der

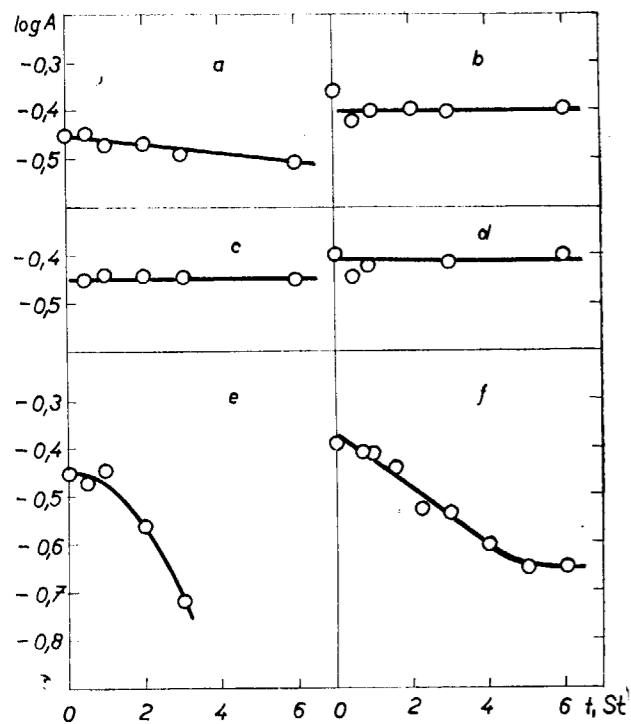


Abb. 7.—Abhängigkeit der Absorbanzänderung der Bande bei $19,1 \mu\text{m}$ von der Aktivierungsdauer. a-d, Lastovce der Form H, Al, Fe, Mg; e, Ginovec; f, Askangel'.

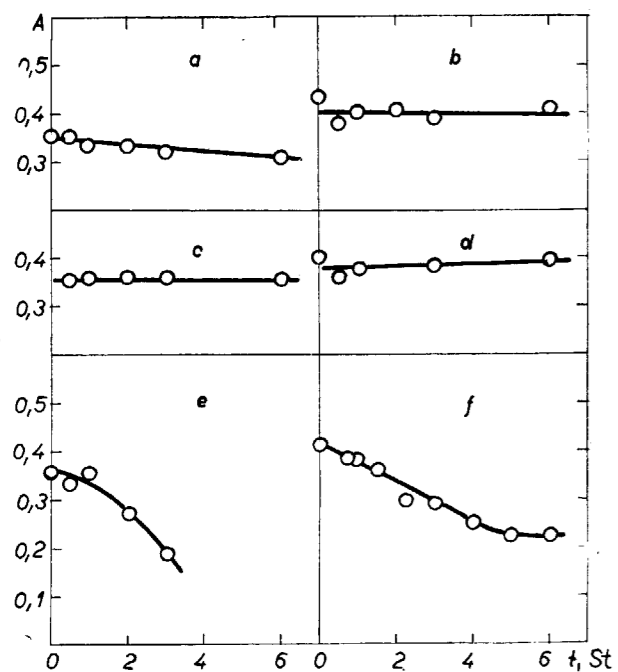


Abb. 8.—Abhängigkeit der Änderung des Logarithmus der Absorbanz der Bande bei $19,1 \mu\text{m}$ von der Aktivierungsdauer. a-d, Lastovce der Form H, Al, Fe, Mg; e, Ginovec; f, Askangel'.

Prozess der Kationenauslaugung als Reaktion der ersten respektive nullten Ordnung verläuft, möchten wir diese Voraussetzung durch Verfolgung der Absorbanzabhängigkeit der charakteristischen Banden von der Aktivierungsdauer untersuchen. Verläuft die Reaktion als Reaktion erster Ordnung, muss die Abhängigkeit des Logarithmus der Konzentration von der Zeit linear sein. Deshalb verfolgten wir die Abhängigkeit des Logarithmus der Absorbanz von der Aktivierungsdauer.

Die Bande bei $19,1 \mu\text{m}$ hängt direkt mit den zentralen Kationengehalt in den Oktaedern zusammen, inwiefern dieser den Al-O-Si-Schwingungen angehört. Trotz dieser Zusammenhängigkeit verfolgt die Absorbanz wie auch der Logarithmus der Absorbanz dieser Bande in Abhängigkeit von der Aktivierungsdauer nicht den Verlauf, welcher von dem Verlauf der Auslaugungskurve erwartet werden würde [Abb. 7, 8]. Bei der Untersuchung der Gründe dieser Abweichungen stellten wir fest, dass die Bestimmung des Intensitätswertes dieser

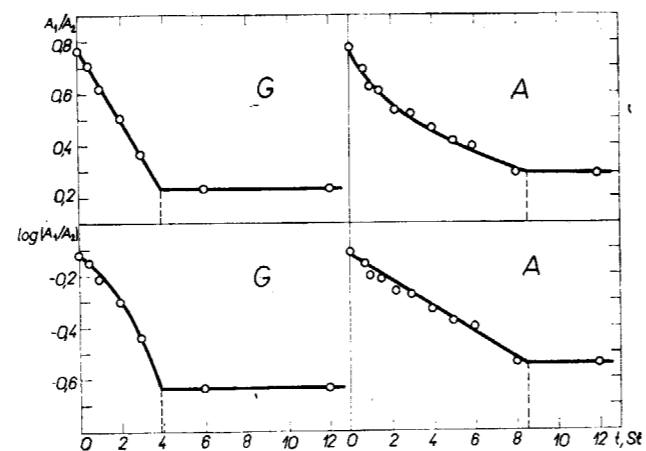


Abb. 9.—Die Abhängigkeit des relativen Verhältnisses der Absorbansen der Banden bei $19,1$ und $21,2 \mu\text{m}$. G, Ginovec; A, Askangel'.

Bande stark von der Intensität der Bande bei $21,2 \mu\text{m}$ beeinflusst ist. Diese Bande ist viel intensiver und breiter als die Bande bei $19,1 \mu\text{m}$, mit welcher sich die genannte überdeckt. Mit der Aktivierungsdauer wächst die Überdeckung. Wir eliminierten den störenden Einfluss dieser Überdeckung und verfolgten die Abhängigkeit des Verhältnisses der Absorbanz der Bande $19,1 \mu\text{m}$ zur Absorbanz der Bande bei $21,2 \mu\text{m}$ von der Aktivierungsdauer. Auf der Abb. 9 ist der Verlauf dieser Abhängigkeit für Montmorillonit der Lokalität Ginovec. Von der Abhängigkeit des Verhältnisses der Absorbanz von der Aktivierungsdauer ist ersichtlich, dass diese Abhängigkeit im Intervall 0-3,8 Stunden

den einen linearen Charakter besitzt, was mit dem Verlauf der Auslaugungskurve übereinstimmt und die Feststellung der übrigen Autoren bestätigt, das bei diesem Montmorillonit der Aktivierungsprozess als Reaktion der nullten Ordnung verläuft. Bei der Probe der Lokalität Askangel ist die

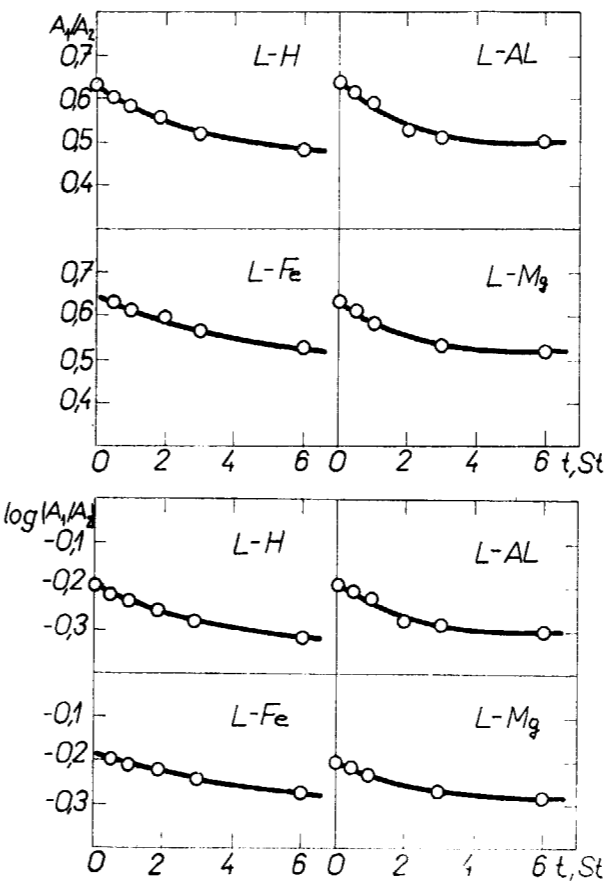


Abb. 10.—Die Abhängigkeit des relativen Verhältnisses der Absorbansen der Banden bei $19,1$ und $21,2 \mu\text{m}$. L, Lastovce.

erwähnte Abhängigkeit linear im semilogarithmischen Koordinatensystem, was wieder durch den Aktivierungsprozess bei diesen Montmorillonit als Reaktion der ersten Ordnung bestätigt wird. Bei Proben aus der Lokalität Lastovce (Abb. 10) war es nicht möglich aus der graphischen Abhängigkeit die Reaktionsordnung festzustellen, weil sich die Verläufe in allen Abhängigkeitstypen von der Linearität abheben.

Bei quantitativen Auswerten der Verläufe der Absorbanzabhängigkeit der charakteristischen Banden von der Aktivierungsdauer muss bei den meisten Verläufen die gleichzeitige Verschiebung der Wellenlängen der einzelnen Banden im Verlaufe der Aktivierung in Betracht gezogen werden. Das heisst, dass die quantitativen Änderungen gleichzeitig von einer qualitativen Änderung des Charakters der einzelnen Bedingungen zwischen den Tetraedern begleitet werden. Die hauptsächliche Bedeutung der Untersuchung der angeführten Verläufe liegt darin, dass es möglich ist auf die Übereinstimmung der Aktivierungsmechanismen bei den Typen von Montmorilloniten zu schliessen, bei denen die Verläufe der Abhängigkeiten der Absorbanz von der Dauer der Aktivierung ähnlich sind. Während die Auslaugungskurven ein summares Bild über die Abnahme der Komponente aus der Struktur des Montmorillonits gibt, kann man mit der Methode der IR-Absorptionsspektroskopie die gleichzeitigen Änderungen einiger Strukturordnungen im Montmorillonit nach seiner Aktivierung verfolgen.

LITERATUR

1. CREPAZ, E., RACCANELLI A., NAVAZIO G.: *Sprechsaal f. Keram.*, 99, 763 (1966).
2. Čičel B., NOVÁK, I.: *Privater Bericht*.

A comparison of X-ray fluorescence with direct electron excitation techniques for the analysis of silicate rocks

par A. STRASHEIM and M. P. BRANDT (*)

In order to extend the use of X-ray techniques to the determination of the lighter elements in silicate rocks, a study has been made of direct electron excitation techniques as applied to these analyses. In a previous paper (1) a method was described whereby mass absorption effects were compensated by using two discs prepared by fusing the sample with two different fluxes viz. $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ and $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$. It was found that the fluorescence method was not always sensitive enough for determining the lighter elements at low concentrations, even with minimum sample dilution. Direct electron excitation methods were therefore explored.

With direct electron excitation techniques the sample powder is usually mixed with graphite or metallic metal powder to make it conductive. This method was investigated.

Another method was to use the same discs, prepared for fluorescence, for direct electron excitation. Their surfaces were made conductive by the deposition of a metallic of carbon layer for the direct electron excitation. The thickness of this layer is critical. This and other important parameters such as sample surface, electron accelerating voltages, beam current, and counting techniques have been studied, and will be discussed.

Analytical results showing the precision, accuracy, and sensitivity obtained with direct electron excitation on geological samples will be given.

In particular X-ray fluorescence and electron ex-

citation will be compared to show how the two methods may be used to take full advantage of their sensitivity characteristics.

A comparison of sensitivity (counts per second per concentration) and of the limit of detection, for a number of elements is given in the Table for both methods. It is seen that direct electron excitation is more sensitive for the lighter elements, but also gives comparatively high sensitivity for heavier elements such as potassium and titanium: A region exists where both methods have similar sensitivities.

TABLE

Comparison of sensitivities for X-ray fluorescence and direct electron excitation (*).

Element	X-ray	Fluorescence	Direct Electron	Excitation
F	1.71	4	115	0.09
Na	14	0.15	25	0.027
Mg	37	0.03	100	0.026
Al	485	0.003	2560	0.0012
K	64,000	0.00005	1900	0.0027
Ti	130,000	0.00004	910	0.0053

M: Sensitivity (counts/sec/percent present).

L.L.D: Lower limit of detection.

(*) Preliminary Table.

These results and others will be discussed in detail. Mass absorption effects will be discussed and a method for the analysis of silicate rocks presented.

Some properties of the spectrochemical data and their utilization for geochemical purposes

by P. ZENTAI (*)

Recent paper is dealing with the influence of the spectrochemical methods' general characteristics—sensitivity, precision, accuracy—to the results of the geochemical interpretation activity.

The following problems were discussed: The role of the analytical sensitivity—detection limit—at the geochemical characterisation of geological formations by their trace elements contents.

A simple method is given for the calculation of the mean value, concentration distribution function and correlation coefficients from series of analytical data on such occasions if a part of them remains under the detection limit of the method.

The distribution properties of spectrochemical error were investigated and its influence was shown to the validity of the lognormal distribution law of geochemistry.

As examples show, the fortuito random error of

the determination of several elements are not independent from one another, if they had been analysed using the lines of the same spectrogram. This phenomenon, and the systematic, errors of the spectrochemical analysis, due to the matrix effect, cause special difficulties at those types of interpretation work, such as the calculation of correlation coefficients between the trace and major constituents concentration data, or the statistical analysis of the differences in trace element content, existing among several geological objects.

A simple way is given for the separation of these «spectrochemical» and «geochemical» correlation of the analytical data.

These studies also show the general principles of special spectrochemical methods, regarding to the requirements of the geochemical handling of data.

(*) Hungarian Geological Survey, Budapest, Hungary.

(*) National Physical Research Laboratory, Pretoria (South Africa).

(1) STRASHEIM, A. and BRANDT, M. P.: *Spectrochimica Acta*, vol. 23B, 183 (1967).

The importance of X-ray fluorescence spectrometry as an analytical tool for the geochemist

by J. P. WILLIS (*)

Many instrumental methods for the analysis of rocks, minerals and meteorites are available to the geochemist today, among the most commonly used being optical emission X-ray fluorescence and atomic absorption spectrometry. Probably the most versatile methods is X-ray fluorescence spectrometry and our laboratory has been applying this technique to the determination of both major (Si, Al, Fe, Ca, Mg, Na, K, Ti, P and Mn) and trace (Ba, Sr, Rb, Zr, Y, Nb, Mo, Pb, Th, Zn, Cu, Ni, Co, V, Cr, S, Cl, Sn, Ga, La, Ce, Nd and Pr) elements in a variety of materials. These include silicate rocks, in particular upper mantle material such as kimberlites, peridotites and eclogites, the whole range of igneous rocks, marine and continental sediments, and manganese and phosphate nodules. Particular attention has recently been focussed on the analysis of silicate meteorites.

The object of our work has been to produce both precise and accurate analyses at all concentration levels down to about 5-10 ppm. Results are presented of the analysis of major elements in

rocks showing the precision and accuracy obtainable and the time taken for the analysis. For the trace elements detection limits, instrumental conditions and counting statistics (expressed as coefficient of variation) are presented. As an indication of the accuracy obtainable results for Rb and Th are compared with those obtained by isotope dilution and gamma-ray spectrometry respectively. It is shown that the limiting factor in the accurate determination of trace elements is the accuracy of the mass absorption coefficient data available.

The importance of x-ray fluorescence spectrometry as an analytical tool for the geochemist lies not only in the wide concentration range (100 %-0.0005 %) covered by the technique but also in the wide elemental coverage. The ease and simplicity of sample preparation, for major elements a simple fusion technique and for trace elements pressed powder briquettes, is an additional advantage.

It is concluded that x-ray fluorescence spectrometry is the one analytical technique indispensable to the geochemist.

(*) Department of Geochemistry, University of Cape Town South Africa.

Les effets de matrice et leur correction dans le dosage des traces par absorption atomique

Application à l'analyse des roches et des sols.

par M. PINTA and C. RIANDEY (*)

RÉSUMÉ

Définition de l'effet de matrice dans l'analyse physico-chimique, et dans le cas particulier de l'absorption atomique.

Classification des différents effets de matrice en fonction de leurs conséquences sur les dosages; effet de matrice sur la pulvérisation, densité, tension superficielle, solvant, perturbations spectrales, absorption moléculaire, réactions chimiques dans la flamme, phénomènes d'ionisation, présentation graphique des différents effets de matrice, leur importance sur les mesures d'absorption atomique.

Les effets de matrice observés dans l'analyse du milieu minéral naturel, en particulier des roches et des sols. Les méthodes de correction: tampon chimique spectral ou électronique, étalonnage à partir de milieu complexe synthétique, correction graphique, séparation des éléments gênants, extraction de l'élément dosé.

Exemples d'application dans quelques cas typiques: dosage de magnésium, vanadium, fer, nickel, cobalt...

1. ETUDE DES EFFETS DE MATRICE

D'une façon générale, on peut entendre par «effet de matrice» en chimie analytique l'influence du milieu analysé sur l'élément dosé. En particulier dans les méthodes instrumentales, la mesure des propriétés physico-chimiques: ioniques, électriques, optiques, spectrales, nucléaires..., des éléments à l'état de traces est souvent sensible aux propriétés physiques et chimiques du milieu analysé; cet effet de matrice est particulièrement important dans le dosage des traces et peut conduire à de très fortes erreurs par excès ou par défaut si l'on n'en tient pas compte.

L'analyse par absorption atomique n'échappe pas à la règle: la méthode dans sa pratique courante étant une méthode d'analyse sur solution, l'effet de matrice résulte des propriétés de la solution photométrée, et de ses constituants. Précisons que cet «effet de matrice» est en réalité la résultante de plusieurs effets qui ont leur origine

dans les propriétés physiques et chimiques de la solution d'analyse et du comportement de ses constituants chimiques dans la source d'atomisation, généralement la flamme.

Nous nous proposons d'étudier chacun de ces effets, ainsi que leurs conséquences sur le dosage et les moyens d'y remédier. Il faut cependant distinguer, ainsi que nous le verrons plus loin, l'effet de matrice des interactions chimiques ou spectrales. Le processus physico-chimique en analyse par absorption atomique peut être décomposé comme suit en une succession de réactions à partir de la solution d'analyse: Tableau 1.

Un effet de matrice peut accompagner certaines de ces réactions, nous les étudions successivement de manière à dégager chaque fois les possibilités de correction.

Tout dosage est en fait une mesure comparative de l'absorption des atomes neutres C^0 obtenus à partir du milieu analysé par rapport à des milieux synthétiques. Pour que l'analyse soit valable, il convient que l'effet de matrice de chaque opération soit semblable dans les échantillons et dans les solutions étalons.

(*) Laboratoire de Spectrographie. Office de la Recherche Scientifique et Technique Outre-Mer.—93-Bondy France.

TABLEAU I

Principales réactions physiques et chimiques en absorption atomique

- I. Nébulisation de la solution → formation d'un brouillard.
- II. Evaporation du solvant (dans la flamme).
 $(C^+ + A^- \rightleftharpoons CA) \rightarrow CA$
 (brouillard) (Solide).
- III. Atomisation et excitation.
 $CA \leftarrow C^0 + A^0 + C^1 + A^1 + \dots$
 vapeur.
- IV. Réactions secondaires dans la flamme entre atomes, radicaux, molécules, combustible, comburant...
 Par exemple:
 $m C^0 + n C^0 + p O \rightleftharpoons C_m C_n O_p$
- V. Mesure spectrale des atomes neutres subsistant soit C^0 .

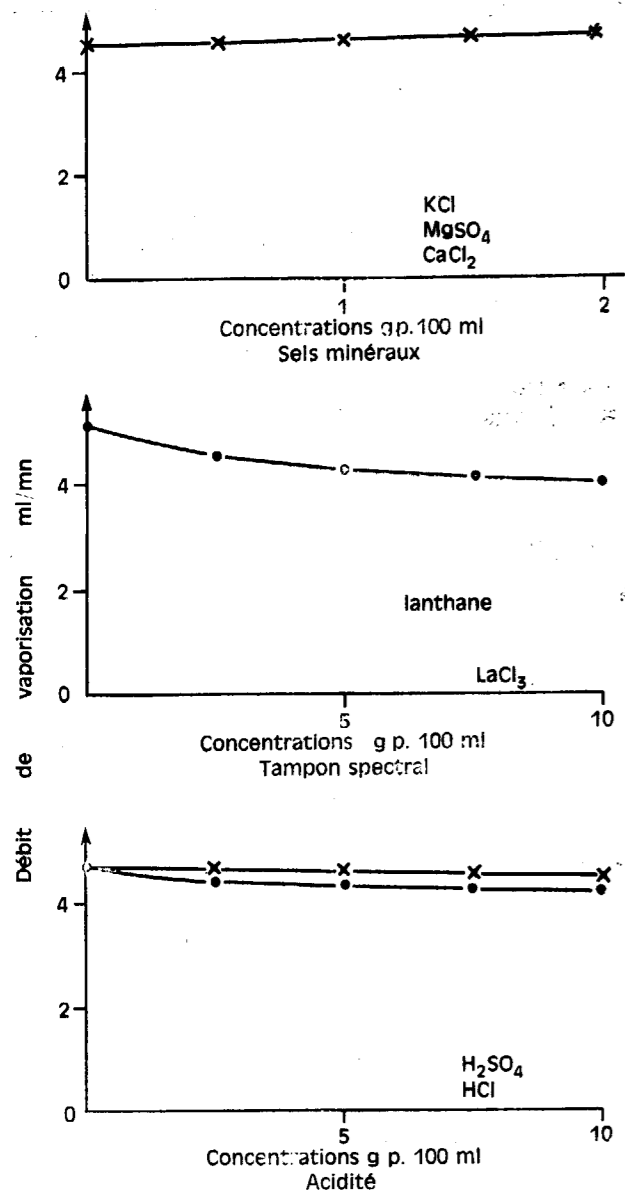


Figure 1.—Influence sels minéraux et des acides sur la nébulisation des solutions.

1.1. Nébulisation de la solution

La nébulisation de la solution telle qu'on la réalise dans la plupart des appareils est fonction des facteurs suivants : température, densité, tension superficielle, viscosité... d'une façon générale des propriétés physiques de la solution d'analyse.

On contrôle cet effet, ou cet ensemble d'effets en mesurant le débit de nébulisation des solutions : il importe que celui-ci soit régulier et constant d'une solution à la suivante ; dans le cas contraire, on peut envisager une correction graphique ou numérique. La figure 1 représente la variation du débit de nébulisation en fonction de quelques-uns des constituants classiques des solutions d'analyse. Certains pulvérisateurs n'acceptant pas les solutions à forte concentration saline (supérieure à 5 g/litre) il peut en résulter des dépôts sans à l'intérieur de l'injecteur de solution que réduisent le débit de pulvérisation. Pour éliminer cet effet de matrice, on doit diluer dans la mesure du possible la solution, réduire le temps de pulvérisation des solutions à hautes charges minérales et rincer abondamment le dispositif entre chaque solution par de l'eau distillée ou acidifiée.

La nature du solvant a un effet marqué sur le débit de nébulisation en particulier du fait des différences dans les propriétés physiques des solvants organiques. On utilise fréquemment des solutions eau-alcool (éthanol, propanol...), eau-acétone... le rapport des constituants influe dans de larges limites sur le débit de nébulisation (figure 2). Il est important d'avoir le même solvant pour les solutions d'échantillons et d'étalons.

1.2. Réactions physico-chimiques dans la flamme

Effet de matrice sur l'évaporation, l'atomisation de l'élément dosé

Il s'agit des réactions d'évaporation du solvant, pouvant être suivies de la fusion et de la volatili-

sation du composé analysé enfin de l'atomisation de l'élément recherché. Les particules liquides ou solides introduites dans la flamme absorbent une partie importante de son énergie ; mais celle-ci provoque également l'atomisation et l'excitation des atomes ainsi que diverses formations moléculaires. En définitive, lorsqu'on introduit dans la flamme une solution de sels minéraux, il se produit du fait de l'énergie limitée de la source, entre les composés et éléments présents, une série d'équilibres définis par les réactions 2, 3 et 4. Il est bien évident que la concentration des atomes C^0 dans cet ensemble chimique dépend de ces réactions. Il y a là un effet de matrice global : l'on conçoit que l'absorption atomique d'un élément obtenue à partir d'une concentration donnée dans la solution d'analyse, soit fonction de l'ensemble des composés et des éléments présents. D'ailleurs d'une façon générale, on

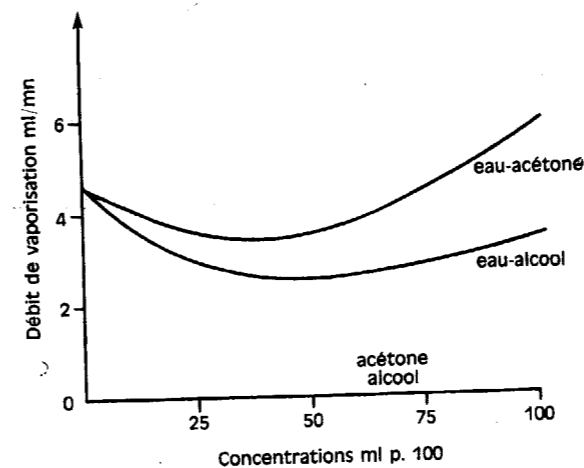


Figure 2.—Influence des propriétés physiques des solutions sur la nébulisation.

constate que le rendement de la réaction d'atomisation est plus important si la concentration totale des sels dissous est plus faible. Cet effet est corrigé soit en uniformisant la salinité des solutions, soit par addition d'un tampon spectral convenable.

1.3. Réactions chimiques

1.3.1. Influence de l'acidité du milieu et des anions présents

Dans la plupart des cas, la détermination des traces est faite sur solution après attaque acide

de l'échantillon. Nous envisageons l'influence du milieu acide sur l'absorption atomique de l'élément dosé.

Considérons par exemple le dosage des traces de calcium après volatilisation du composé du calcium dans la flamme : il y a dissociation avec formation d'atomes neutres absorbants, dont une partie peut se combiner à l'oxygène (CaO) ou à d'autres éléments ou radicaux présents (CaOH).

Les anions présents déterminent l'atomisation du calcium mesuré, en effet : si dans une solution de chlorure de calcium contenant 4 µg Ca/ml on ajoute des quantités croissantes d'anions (PO₄³⁻, SO₄²⁻, SiO₃²⁻...) il y a chaque fois une réduction de l'absorption atomique du calcium avec l'augmentation de la quantité d'anions. La figure 3 montre la dépression enregistrée sur l'absorption du calcium par les anions phosphates, sulfates, silicates... Cet effet de matrice est important dans l'analyse des traces : la figure 3 montre également l'influence de quelques acides et de leur concentration sur l'absorption atomique du calcium (Dickson et Johnson, 1966).

Ajoutons que ces perturbations sont d'autant plus marquées dans les flammes de basse température (gaz de ville-air, propane-air...). Cet effet est général et s'observe pour de nombreux métaux : Na, K, Ca, Sr, Mg, Cu, V...

Une explication est donnée par Borovik-Romanova (1961) : soit une solution de chlorure de rubidium à 10 µg Rb/ml donnant une population atomique dans la flamme et mesurable par « émission » (également par absorption) : l'addition d'un halogénure de sodium (NaCl ou NaBr) abaisse la concentration apparente du rubidium.

$$\text{En effet : } RbCl \xrightarrow{\frac{1}{2}} Rb + Cl \quad \frac{(Rb)(Cl)}{(RbCl)} = K$$

$K = 6,3 \cdot 10^{-6}$ à 2000°K (Mavrodineanu et Boiteux, 1965).

L'addition d'ions Cl⁻ (ou Br⁻) déplace l'équilibre dans le sens (2) avec recombinaison des atomes de rubidium au chlore provenant de la dissociation du chlorure de sodium. Cet effet est plus important avec NaCl et NaBr, facilement dissociables à 2000°K, qu'avec NaF : les constantes de dissociation sont :

- NaCl 6,3 · 10⁻⁶
- NaBr 1,1 · 10⁻⁴
- NaF 4 · 10⁻⁹

Il en résulte une interaction d'anions que l'on corrige en tamponnant la solution d'analyse ainsi que les solutions d'étalonnage avec un acide de concentration constante.

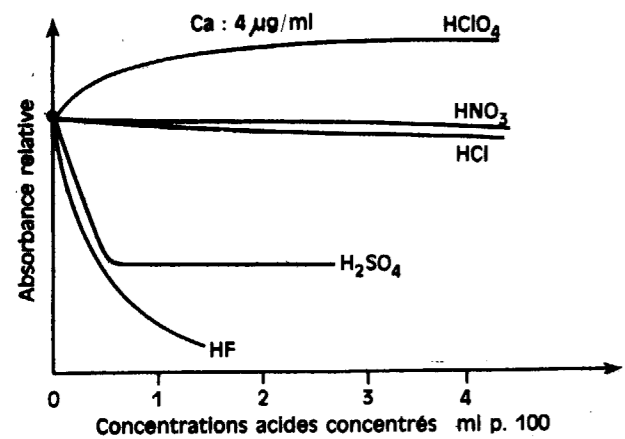
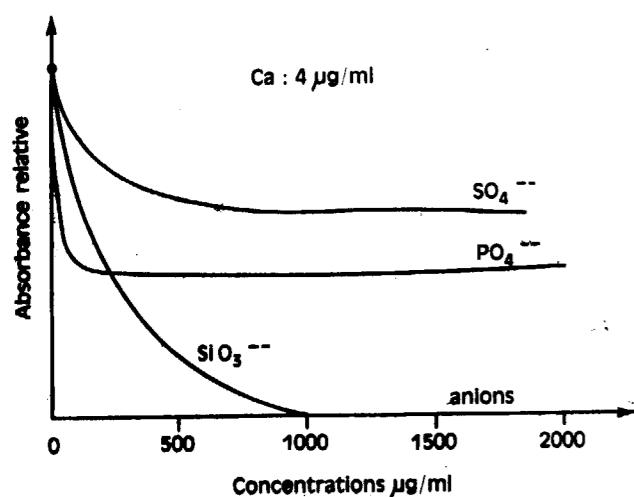


Figure 3.—Influence des anions et de l'acidité sur l'absorption atomique du calcium.

Les anions SO_4^{2-} , PO_4^{2-} , produisent une réduction importante de l'absorption de Ca, Mg, Sr; l'effet obtenu avec NO_3^- , Cl^- , est plus faible: d'une façon générale, il y a intérêt à travailler dans un milieu acide chlorhydrique ou nitrique. L'effet anionique, tout-à-fait général est important pour certains éléments: sodium, potassium, calcium, magnésium..., négligeable pour d'autres: zinc, nickel, cobalt, chrome (Fig. 4).

1.3.2. Influence des éléments du milieu analysé sur l'élément dosé

La flamme est le siège de nombreuses autres réaction entre éléments: la complexité du milieu analysé se retrouve dans la flammé où l'on a, en

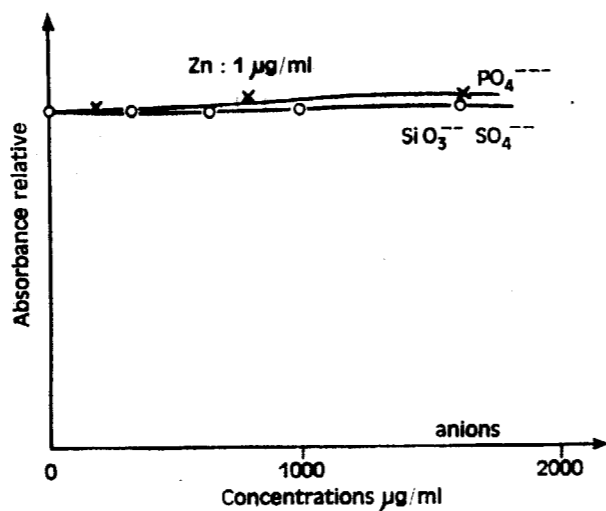


Figure 4.—Influence des anions sur l'absorption atomique du zinc.

plus, les éléments et molécules provenant de la combustion; il en résulte de nombreuses interactions entre éléments, principale cause des difficultés rencontrées en absorption atomique; il convient de connaître au moins sommairement la composition chimique de la matrice. Nous donnons plus loin quelques exemples intéressant spécialement l'analyse des roches et des sols. Le silicium, l'aluminium, le fer, le titane, les phosphates, constituants souvent importants de la matrice, ont ainsi pour effets de réduire plus ou moins fortement l'absorption atomique des éléments tels que le magnésium, le calcium, le strontium, le potassium, le manganèse...; ainsi pour un rapport Al/Mg de 2000 et pour une teneur en Mg de 0,5 µg/ml l'absorption atomique du magnésium est réduite d'environ 50 %.

Nous devons admettre avec de nombreux auteurs (Hult 1946, Poluektov 1962) la formation de composés complexes entre les éléments introduits dans la flamme.

Les monoxydes tels que CaO, BaO, MnO, FeO, VO, BO, AlO, SmO, LaO, YO, ScO..., SrO, CrO, les hydroxydes CaOH, LiOH, NaOH, CuOH... sont formés dans les flammes classiques

selon certaines conditions (Mavrodineanu et Boiteux, 1965), mais il existe également des combinaisons moléculaires avec le calcium (Ca - Al - O, Ca - F - O), le strontium (Sr - Al - O), le magnésium (Mg - Al - O, Mg - P - O). Poluektov donne même des formules: $CaAl_2O_4$, $CaZrO_3$, $CaTiO_3$, $CaMoO_4$, $Ca_2V_2O_7$... On voit ainsi l'importance de l'effet de matrice sur l'atomisation de Ca, Sr, Mg, Ti, Mo, V... si celle-ci contient des quantités importantes d'aluminium, titane, zirconium... il en résulte une diminution notable de l'absorption atomique des éléments tels que Ca, Mg, Sr... (figure 5). Précisons encore que les recombinaisons chimiques qui suivent la dissociation de sels métalliques dans la flamme sont influencées par plusieurs facteurs: températures,

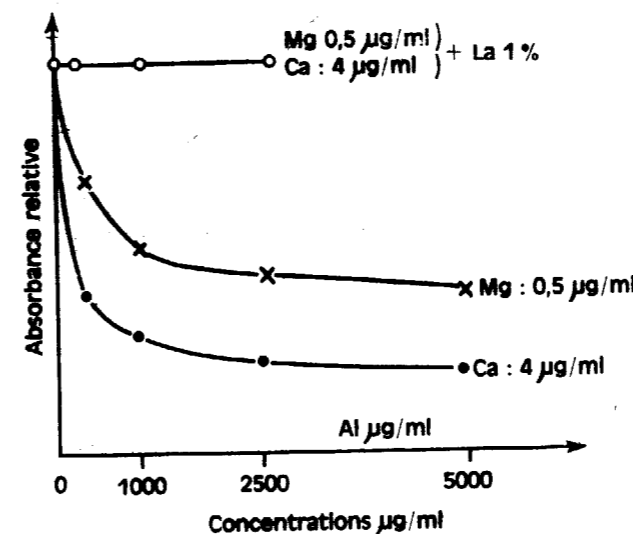


Figure 5.—Influence de l'aluminium sur l'absorption atomique du calcium et du magnésium.

nature et région de la flamme, dimensions des particules dans la flamme, présence de substances organiques...

L'interaction de l'aluminium sur le calcium ou le magnésium perturbe le dosage de ces éléments aussi bien en émission qu'en absorption, par suite de la formation de combinaisons chimiques; on a songé à réduire cet effet de matrice en complexant l'aluminium avec un autre métal en quantité suffisamment importante pour déplacer l'équilibre de manière à libérer les atomes de calcium. C'est ce que l'on obtient en ajoutant à la solution d'analyse une quantité relativement importante de strontium ou de lanthane pour réduire les interactions de l'aluminium, du fer, des phosphates sur le calcium, le magnésium...

Il semble que l'addition d'un tel tampon spectral soit un moyen efficace pour corriger les interactions observées en absorption atomique dans l'analyse des milieux naturels (fig. 5). Ainsi dans l'analyse des roches et des sols, on corrige les interactions de Al, Fe, Ca, Ti, PO_4 (en fortes quantités) sur les éléments dosés, tels que K, Na, Sr, Ca, Mg, Cr, Mn, Ni, Zn... lorsqu'ils sont à l'état de traces en ajoutant à la solution chlorhydrique de l'échantillon du chlorure de lanthane pour avoir 0,5 ou 1 % de lanthane.

La même teneur en lanthane dans les solutions étalons permet souvent l'utilisation de solutions étalons simples, c'est-à-dire ne contenant pas les éléments majeurs; c'est le cas par exemple pour le dosage de Mg, Mn, Zn..., s'ils sont dans l'échantillon analysé supérieurs à 20 ppm. Pour certains éléments: Co, Cu, Pb... l'effet de matrice dû aux éléments majeurs des roches et des sols est négligeable.

1.3.3. Influence de la nature du solvant sur l'atomisation et l'absorption atomique des éléments

La nature du solvant organique a un rôle complexe en absorption atomique. Il intervient dans l'énergie thermo-chimique de la combustion, il peut modifier le pouvoir oxydant ou réducteur de

TABEAU II

Absorption atomique du nickel (raie 341,4 nm) dans divers solvants (valeurs relatives)

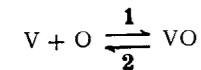
Solvant	Absorption
Acétone	144
n-Pentane	66
Méthanol	49
Méthylcyclopentane	34
n-Hexyléther	54
Nitrobenzène	72
Toluène	61
Ethyl. acétate	31
Cyclohexane	36
Acétylacétone	48
Ethylène chlorure... ..	30
Monochlorobenzène	36
Xylène	30
Méthyléthylcétone	48
Benzène	42
Carbone tétrachlorure... ..	65
Ethanol	34
Eau	4

la flamme. Dans la plupart des cas étudiés, il y a augmentation de l'absorption atomique lorsque l'on remplace le milieu aqueux par un milieu organique. Ainsi (Robinson, 1960), l'absorption atomique du nickel (raie 241,4 nm) peut être augmentée plus de trente fois en choisissant convenablement la solvant: tableau 2. Cet effet «solvant» est largement exploité pour augmenter la sensibilité de certains dosages.

1.3.4. Effet de matrice des éléments donnant des oxydes dans la flamme

De nombreux éléments qui, à l'état de traces présentent un intérêt en Géologie, Géochimie, Pédologie, donnent dans la flamme des monoxydes. Certains éléments: Al, Si, Ti, Be... sont oxydés complètement dans les flammes classiques air-acétylène.

Par exemple, les solutions de sels de vanadium dans la flamme conduisent à l'équilibre:

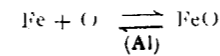


Dans la flamme air-propane ou air-acétylène c'est la réaction 1 qui prédomine, alors que dans la flamme protoxyde-acétylène il y a un équilibre entre les réactions 1 et 2 ce qui permet la mesure du vanadium par absorption atomique. Mais cet équilibre peut être perturbé par la présence d'éléments étrangers (éléments de la matrice) également oxydables, tel que l'aluminium: l'absorption du vanadium augmente en présence d'aluminium (figure 6); ceci s'explique car l'aluminium plus oxydable que la vanadium déplace l'équilibre dans le sens de la réaction 2 (Sachdev, Robinson, West, 1967). On remarque sur la figure 6 que l'addition d'aluminium conduit à un palier dans l'absorption atomique du vanadium, autrement dit, la dosage de traces de vanadium dans une matrice contenant de l'aluminium exige un étalonnage à partir de solutions contenant également de l'aluminium; pour prévenir tout risque d'erreur, il faut tamponner les solutions (échantillons et étalons) pour avoir entre 500 et 1000 µg Al/ml pour des teneurs en vanadium de 5 à 100 µg/ml.

Il est à noter que l'addition de sels de lanthane ne corrige que partiellement cette interaction.

L'interaction de l'aluminium sur le fer en flamme air-acétylène semble analogue (fig. 6): l'absorption atomique du fer (12 µg Fe/ml) augmente de 50 % en présence de 100 µg/ml d'aluminium; la perturbation n'étant pas due à des impuretés de fer dans l'aluminium ni à une inter-

action moléculaire on doit penser à un équilibre:



qui serait modifié par la présence d'aluminium, avec augmentation des atomes neutres de fer. Cependant, l'addition de sel de lanthane corrige cette interaction, à l'inverse de ce qui se passe

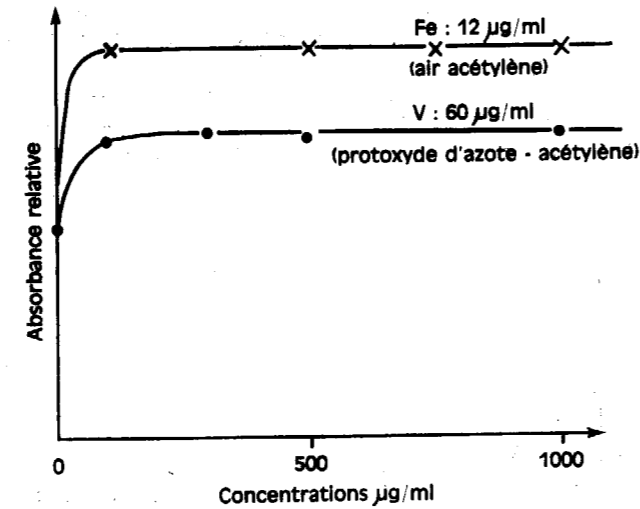


Figure 6.—Influence des éléments donnant des oxydes réfractaires dans les flammes.

pour le vanadium, mais ceci reste normal car on a vu que le lanthane pouvait réagir avec l'aluminium (correction de l'interaction Al/Ca) en flamme air-acétylène alors qu'il était sans action en flamme protoxyde d'azote-acétylène où s'opère l'atomisation du vanadium.

On corrige en conséquence cet effet de matrice en tamponnant le milieu analysé par addition soit d'aluminium, soit de lanthane.

1.4. Effet de matrice sur l'ionisation

Certains métaux, en particulier les alcalins et alcalino-terreux ont des potentiels d'ionisation relativement bas et de ce fait donnent dans la flamme des atomes ionisés à côté des atomes neutres. D'une façon générale, la production d'atomes ionisés par rapport aux atomes neutres augmente avec la température de la flamme (Sassoulas, 1967, Angino Billings, 1967): tableau 3.

Ainsi l'absorption atomique d'une raie de résonance dépend du rapport: atomes neutres/atomes ionisés; et cet équilibre est facilement modifié dans les flammes par la présence d'électrons libres

susceptibles de saturer les atomes ionisés en les ramenant à l'état fondamental. Par exemple, dans une flamme oxygène-hydrogène, le potassium donne lieu à 31 % d'atomes ionisés et 69 % d'atomes neutres. Si l'on ajoute un métal facilement ionisable tel que le césium, les électrons libres qui en résultent se combineront aux ions potassium qui reviendront à l'état fondamental; il s'en suivra une augmentation des atomes neutres de potassium.

On rencontre de telles interactions réciproquement entre alcalins et alcalino-terreux. Ces métaux donnent lieu à des effets de matrice importants dans le dosage des traces, la figure 7 montre l'effet du potassium et du sodium sur le calcium à l'état de traces 4 µg Ca/ml en présence de 0 à 5000 µg de K et Na/ml, en flamme protoxyde d'azote-acétylène. Cet effet est caractéristique sur les métaux alcalins et alcalino-terreux.

On réduit et corrige cet effet de matrice soit en mesurant l'absorption atomique en flamme «froide» (air-butane ou air-propane) ou en tamponnant le milieu avec un élément facilement ionisable tel que le césium. Précisons que le lanthane est également utilisable comme tampon d'ionisation.

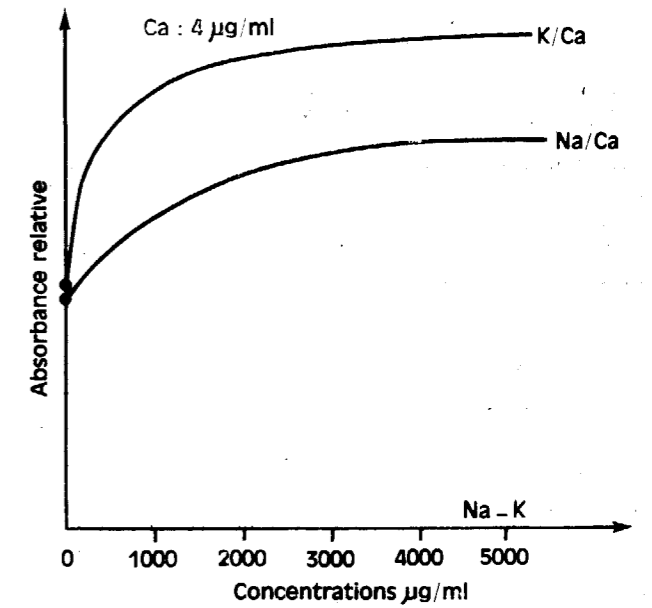


Figure 7.—Influence des alcalins sur l'absorption atomique des métaux ionisables.

TABLEAU III

Pourcentages d'atomes ionisés dans la flamme en fonction du potentiel d'ionisation

	Potentiel d'ionisation eV	Flamme air-propane 2200°K	Flamme oxygène hydrogène 2450°K	Flamme protoxyde d'azote-acétylène 2800°K
Lithium	5,37	0,01	1	16
Sodium	5,12	0,3	5	26
Potassium	4,32	2,5	31	82
Rubidium	4,16	13,5	44	89
Cesium	3,87	28,3	69	96
Calcium	6,11	—	1	7
Strontium	5,69	—	2,7	17
Baryum	5,21	—	8,6	42

1.5. Effet de matrice sur le fond spectral

Les mesures spectrales d'absorption atomique d'éléments à l'état de traces sont parfois perturbées par la superposition d'une absorption moléculaire résultant de fortes teneurs de sels minéraux. Ce que l'on appelait couramment il y a quelques années «Light Scattering» serait plus exactement le résultat d'une absorption moléculaire par des composés tels que SrO, CaOH... (Koirtyohann et Pickett, 1965.) Les absorptions atomiques du cadmium à 228,8 nm, du bismuth à 223,1 nm, du nickel à 232,0 nm, seraient perturbées par des

absorptions moléculaires de composés de Ca, Mg, Na, K, Fe (Billings, 1965); l'absorption du cuivre (324,7 nm) en flamme air-propane est également perturbée par des absorptions moléculaires de Ca, Na, K, Mg (Billings, 1965); on relève des phénomènes analogues sur la raie de Mn 257,6 nm. On met en évidence ces perturbations par absorption moléculaire en utilisant dans la mesure du possible une raie de résonance d'un élément différent mais voisine de celui étudié, ou encore en utilisant comme source d'émission une lampe à hydrogène.

L'effet de matrice est corrigé par addition de ou des éléments gênants qui sont le plus souvent les alcalino-terreux.

2. APPLICATION A L'ANALYSE DES ROCHES ET DES SOLS

Dans ces milieux, l'analyse porte sur les éléments suivants: Si, Al, Fe, Ca, Mg, Na, K, Ti, Mn, Ni, Co, Zn... Elle est faite sur la solution de l'échantillon soit par fusion alcaline, soit par attaque acide, nous discuterons sur quelques exemples pratiques les possibilités d'applications de ces deux méthodes.

2.1. Analyse après fusion alcaline

La méthode à l'avantage de mettre en solution la totalité de l'échantillon y compris la silice. Pratiquement la fusion est faite en creuset d'argent. La prise d'essai est de 1 g, le volume final de 250 ml (1,6 g de soude est nécessaire). Prenons le cas de roches, sols ou minerais dont la composition est donnée (tableau 5), la solution ainsi définie contiendra les éléments aux concentrations indiquées tableau 6.

TABLEAU V

Composition des milieux analysés

SiO ₂	20	à 50 %
Al ₂ O ₃	1	à 20 %
Fe ₂ O ₃	0,1	à 10 %
MgO	0,1	à 50 %
CaO	0,1	à 10 %
Ni	0,1	à 5 %
Co	0,01	à 0,1 %

TABLEAU VI

Composition de la solution après fusion alcaline 0,1 g/250 ml

SiO ₂	80	à 200 µg/ml
Al ₂ O ₃	4	à 80 µg/ml
Fe ₂ O ₃	0,4	à 40 µg/ml
MgO	0,4	à 200 µg/ml
CaO	0,4	à 40 µg/ml
Ni	0,4	à 20 µg/ml
Co	0,04	à 0,4 µg/ml
NaOH	0,6 %	
H ₂ SO ₄	1,5 %	

Les éléments dosables sont:

a) *Silicium*, le dosage est possible en flamme

protoxyde d'azote-acétylène. Il exige une lampe de très bonne qualité. Il faut dans la solution d'analyse entre 50 et 200 µg SiO₂/ml, raie: 251,6 nm.

b) *Aluminium*, le dosage de l'aluminium sur la solution directe est effectué en flamme protoxyde d'azote-acétylène. Il y a peu d'effet de matrice si l'étalonnage est fait avec des solutions contenant:

SiO ₂	100 µg/ml
MgO	100 µg/ml
CaO	20 µg/ml
Fe ₂ O ₃	20 µg/ml
NaOH	0,6 %

et Al₂O₃ en quantité croissante de 0 à 100 µg/ml: imprécision entre 0 et 20 µg/ml, soit 0 et 4 % d'aluminium dans le milieu analysé.

c) *Fer*, le dosage du fer est fait sur la solution directe. Les effets de matrice dus en particulier à SiO₂, Al₂O₃, MgO sont partiellement réduits en milieu tamponné (NaOH, H₂SO₄). On améliore encore le dosage avec un étalonnage complexe:

SiO₂ 100, — MgO 100, — CaO 20 µg/ml avec NaOH et H₂SO₄.

Il y a imprécision entre 0 et 1 µg/ml, soit 0 et 0,25 % Fe₂O₃.

d) *Calcium*, ce dosage est souvent impossible à cause de l'effet de matrice dû en particulier à Si et Al. Il faut diluer la solution au moins 10 fois (et mieux 20 fois) en présence de lanthane pour avoir finalement: La = 1 % dans la solution d'analyse. On a alors: CaO entre 0,04 et 4 Mg/ml. L'étalonnage doit comprendre les éléments principaux de la matrice. Une imprécision subsiste entre 0 et 0,2 µg CaO/ml, soit entre 0 et 0,5 % CaO dans l'échantillon.

e) *Magnésium*, l'effet de matrice est important (figure 8). Il est dû à la silice principalement, secondairement à l'aluminium. Le dosage direct est impossible. Il convient de diluer la solution d'analyse 10 à 20 fois en ajoutant du lanthane. Dans ces conditions:

— SiO₂ est entre 4 et 10 µg/ml, Al₂O₃ est entre 0,2 et 4 µg/ml, NaOH est 0,03 %. Il faut également La: 1 %; HCl: 2%. Dans ces conditions, l'effet de matrice est corrigé (fig. 9). L'étalonnage est le même quelle que soit la teneur en Si et Al. Cependant, il est conseillé d'avoir dans la solution d'analyse des quantités moyennes de Si, Al, Fe.

f) *Nickel*, les effets de matrice sont généralement faibles sur le nickel. Le milieu tampon Na — H₂SO₄ les corrige, l'étalonnage est effectué dans un milieu contenant les éléments de la ma-

trice (Si, Al, Fe, Na). Le nickel variant de 0 à 20 µg/ml, le dosage est tout à fait valable aux teneurs indiquées.

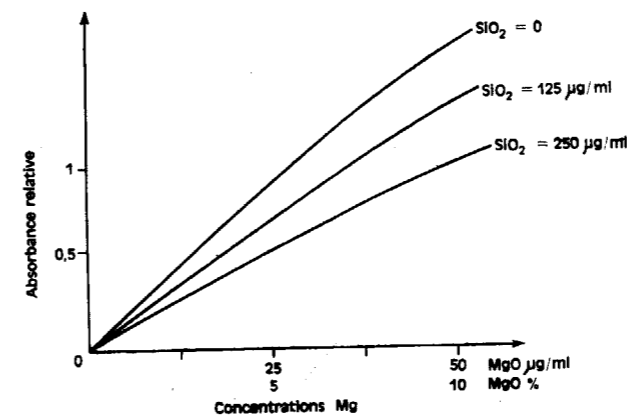


Figure 8.—Effet de la silice sur l'étalonnage du magnésium.

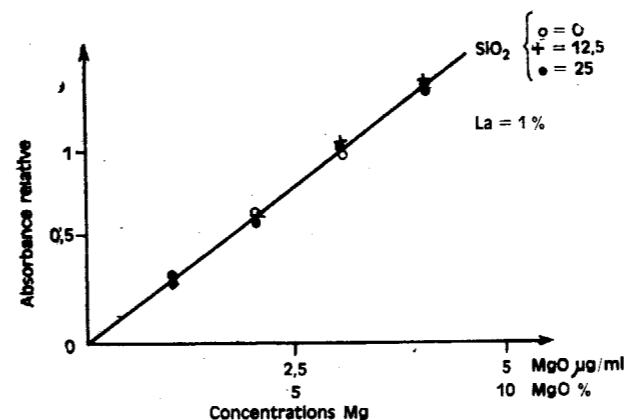


Figure 9.—Correction de l'effet de la silice sur le magnésium par le lanthane.

g) *Cobalt*, dans la solution d'analyse on a entre 0,04 et 0,4 µg Co/ml. L'effet de matrice est négligeable, mais la teneur en cobalt étant à la limite de sensibilité, il est tout au plus décelable.

2.2. Attaque acide

On remédie en général aux erreurs précédentes à l'aide de la méthode classique d'attaque acide (HClO₄-HF-HCl) la prise d'essai est de 1 g, le volume final, 100 ml. HCl 5 %; cette solution comprend les teneurs indiquées tableau 7.

La détermination de Al et Fe ne présente pas de difficultés particulières: il n'y a pratiquement pas d'effet de matrice gênant.

a) *Magnésium*: l'aluminium présente un effet de matrice qu'il faut corriger par dilution (100 à 1000 fois) avec addition de lanthane, pour avoir dans la solution d'analyse Mg entre 0,1 et 5 µg/ml et La 1 %.

b) *Calcium*: il y a sur ce dosage un important effet de matrice dû à Al et Fe et il faut diluer la solution de l'échantillon (20 à 50 fois) avec addition de lanthane pour avoir Ca entre 0,2 et 10 µg/ml et La 1 %. (CaO > 0,2 % dans l'échantillon.)

c) *Nickel et Cobalt*: le nickel est facilement dosable sur la solution d'attaque acide, quand la solution contient entre 1 et 10 µg Ca/me, l'effet de matrice est à peu près nul. En d'autres termes, cobalt et nickel sont dosables au-dessus de 50 ppm.

TABLEAU VII

Composition de la solution après attaque acide: 1 g/100 ml

SiO ₂	0
Al ₂ O ₃	100 à 2000 µg/ml
Fe ₂ O ₃	10 à 1000 µg/ml
MgO	10 à 5000 µg/ml
CaO	10 à 1000 µg/ml
Ni	10 à 500 µg/ml
Co	1 à 10 µg/ml
HCl	5 %

2.3. Résultats

Quelques résultats sont donnés tableau 8 et concernent les éléments Fe, Mg, Ni. Le fer est déterminé directement sur la solution alcaline par absorption atomique, l'étalonnage est fait avec des solutions complexes (contenant Si, Mg, Na). L'écart avec les dosages colorimétriques est inférieur à 0,5 %.

La détermination du magnésium sur la solution directe n'est pas valable; même avec des étalons complexes, on a jusqu'à 10 % de différence. Il y a lieu de diluer 50 fois la solution d'attaque alcaline, avec addition de lanthane, l'accord est alors correct avec le dosage classique du magnésium par absorption atomique (attaque acide et dilution en présence de lanthane).

Détermination des éléments traces

Les éléments Li, Rb, Cu, Zn, Mn, V, Pb, Mo, Cr... sont en général trop faibles pour être déterminés dans la solution d'attaque alcaline bien que les effets de matrice dus au milieu soient faibles

TABLEAU VIII

Analyse de peridotites. Attaque alcaline

(Dosage direct %)

FER		MAGNESIUM			NICKEL	
Absorption atomique directe	Colorimétrie	Absorption atomique directe	Absorption atomique dil. 1.50 + La 1%	Absorption atomique attaque acide	Absorption atomique	Colorimétrie
1 11,29	11,10	38,4	28,2	30,3	2,85	2,83
2 8,08	8,15	41,0	34,6	34,4	0,70	0,69
3 8,22	8,30	37,0	32,6	32,4	0,75	0,77
4 8,36	8,40	38,8	33,6	34,4	0,85	0,85
5 8,94	8,90	40,4	33,6	33,6	0,95	0,97
6 12,51	12,15	40,6	30,3	31,5	1,80	1,79

ou négligeables. En revanche, il est possible dans bien des cas de les déterminer sur la solution acide.

3. CONCLUSIONS

Les effets de matrice en absorption atomique sont de plusieurs ordres, les propriétés physiques de la solution d'analyse, la nature du solvant, la salinité, modifient la nébulisation de la solution; les constituants de la matrice déterminent les réactions physiques dans la flamme: évaporation, atomisation et les réactions thermo-chimiques: dissociation des molécules et atomisation, réaction inter-élément, équilibre atomes-ions; la connaissance de chacun de ces phénomènes permet de déterminer la méthode de correction convenable.

Enfin, l'effet de matrice peut se traduire par des perturbations d'ordre spectral que résultent de la superposition de bandes d'absorption moléculaire sur la raie atomique mesurée.

L'analyse par absorption atomique des roches, sols, silicates, d'une façon générale reste soumise à des effets de matrice, souvent importants, en particulier dans les dosages du magnésium et du calcium, l'analyse totale sur la solution d'attaque alcaline (1 g d'échantillon dans 250 ml) est possible dans les conditions suivantes: dosage direct de Si, Al, Fe, Ni (> 0,1 %) en utilisant des étalons complexes, dosage du magnésium sur la solution diluée 50 fois, avec addition de lanthane (1 %). Le dosage du calcium doit être fait sur solution d'attaque acide comportant l'élimination de la silice suivie d'une dilution convenable avec addition de lanthane pour corriger les effets de matrice.

BIBLIOGRAPHIE

- ANGINO, E. E., BALLANGS, G. K. 1967. *Atomic absorption Spectrometry in Geology*. Ed. Elsevier.
- BILLINGS, G. K. 1965. «Light Scattering» dans l'analyse des éléments traces par absorption atomique. At. Abs. Newsletter, Perkin Elmer Corp., 4 p., 357-361.
- BOROVIK-ROMANOVA, T. F. 1961. Effets réciproques des éléments alcalins dans leur détermination par photométrie de flamme. Zh. Analit. Khim., 16, pp. 664-669.
- DICKSON, R. E., JOHNSON, C. M. 1966. Interferences associated with the determination of calcium by atomic absorption. Appl. Spectro., 20, p. 214.
- HULDT, L. 1946. L'influence des éléments étrangers sur l'intensité des spectres de raies en flamme acétylénique. Arkiv. Mat. Astron. Fysk. A 33 n.º 5, 22 p.
- KOIRTYOHANN, S. R., PICKETT, E. E. 1965. Correction du fond spectral en spectrophotométrie sur grande épaisseur. Anal. Chem., 37, pp. 601-603.
- KOIRTYOHANN, S. R., PICKETT, E. E. 1966. Interférences spectrales en spectrométrie d'absorption atomique. Anal. Chem., 38, pp. 585-587.
- MAVRODINEANU, R., BOITEUX, H. 1965. *Flame spectroscopy*, 196 p. Ed. John Wiley.
- POLUEKTOV, N. S. 1962. Données complémentaires sur les interactions en photométrie de flamme. Dans le livre *Analytical Chemistry*, pp. 302-306, West, P. W., Ed. Elsevier.
- ROBINSON, J. W. 1960. Effet des solvant organiques et aqueux en photométrie de flamme et en spectrophotométrie d'absorption atomique. Anal. Chim. Act., 23 (5), pp. 479-487.
- SACHDEV, S. L., ROBINSON, J. W. ET WEST, P. W. 1967. Détermination du vanadium par spectrophotométrie d'absorption atomique. Anal. Chim. Acta (37), pp. 12-19.
- SASSOULAS, R. 1967. Dosage de Ba et Pt par absorption atomique. Réunion GAMS, 15 mars 1967.

Spurenanalyse von Edelmetallen in Wasser mittels selektiver Ionenaustauscher und Emissionsspektrographie

per R. BUIJLE und F. J. HAFTKA (*)

Der heute interessierende Konzentrationsbereich für Spurenelemente in Wasser erstreckt sich etwa von 10^{-10} , 10^{-4} % (0,001 ppb - 1 ppm). Bis auf wenige Ausnahmen ist eine direkte Analyse ohne Vorbehandlung der Probe selbst mit den empfindlichsten Methoden nicht möglich. Oft sind Anreicherungsfaktoren bis zu 10^6 notwendig, deren analytische Verwirklichung entweder mit grossen Schwierigkeiten oder enormem Zeitaufwand verbunden ist, falls das Problem überhaupt lösbar ist.

Neuartige spezifische Ionenaustauscher, von Bayer, Griessbach u. a. zuerst erwähnt, eröffnen hier prinzipiell einfache Möglichkeiten, derart hohe Anreicherungsfaktoren zu erreichen, weil ihre Selektivität zu einem geringen Ballast unerwünschter Elemente führt. Ein zuerst von Parrish in Kugelform hergestelltes Polystyrol-Copolymer mit Thioharnstoffgruppen wurde zur Entwicklung einer

(*) Unión Carbide European Research Associates, Brüssel, Belgien.

sehr empfindlichen emissionsspektrographischen Methode zur Analyse sehr verdünnter Lösungen von Edelmetallen herangezogen. Seine Selektivität wurde zuerst von G. Schmuckler beobachtet, die auf klassisch analytische Weise die Edelmetalle durch Verbrennung des Harzes konzentrierte. Dies brachte uns auf die Idee, den Rückstand erneut in Lösung zu bringen und in eine einzige, kleine Ionenaustauscherkugel zu fixieren, wodurch nahezu ideale Bedingungen für die spektrochemische Analyse geschaffen wurden.

Ausgehend von früheren Arbeiten eines Autors (F. J. Haftka) wurden im Zuge der Entwicklung geeigneter spektrochemischer Analysenbedingungen systematische Untersuchungen über die Verwendung von hochohmigen Kohleelektroden bei verschiedenen Entladungsbedingungen, Elektrodenformen und Atmosphären durchgeführt. Aus den erhaltenen Resultaten wurde eine Analysenvorschrift zusammengestellt, deren Nachweisgrenzen bis in den 0,001 ppb-Bereich reichen.

Spektrographische Bestimmung der Metallspuren in der Atmosphäre

por J. PERMAN y E. PERMAN

ZUSAMMENFASSUNG

Die Verschmutzung der Luft ist zum einen allgemeinen Problem geworden, was zu zahlreichen Untersuchungen in der ganzen Welt geführt hat. Eine wichtige Angabe ist die Zusammensetzung der Staubteilchen, bzw. deren Gehalt von schädlichen Verbindungen, die in einem bestimmten Industriegebiet zu erwarten sind. Im Industriegebiet der Mežica Tal mit dem Stahlwerk Ravne und Bleiberg und Bleischmelze Mežica wurden im Jahre 1967-1968 solche Messungen durchgeführt.

Zur Bestimmung von Metallspuren im Staub wurde die spektrographische Analyse gewählt. Diese Methode wurde auf Grund einer grossen Anzahl von Proben und deren Heterogenität, kleiner Substanzmengen, genügender Empfindlichkeit, Geschwindigkeit und Ökonomie gewählt. Als Ausgangsmaterial wurde ein Filterpapier zur Erfassung der Staubteilchen und zur reflektometrischen Ermittlung des Staubes verwendet. Das Papier wird in flachen Graphitelektroden im Gleichstrombogen 8 A mit Graphitzusatz als Puffer verbrannt. Es wurde ein Magnetfeld, welches mit einem Permanent-Ferrit Magnet erzeugt wurde, verwendet um die Reproduktivität und teilweise auch die Empfindlichkeit zu erhöhen. Als internes Standard wurde Co gewählt, welches als Lösung auf Filterpapier aufgetragen und getrocknet wurde. Es wurden die Einflüsse der Arbeitsbedingungen zur Bestimmung einzelner Elemente untersucht. Eine Methodik für gleichzeitige Bestimmung von Fe, Mn, Pb, Zn, Si, Mg, Cr, Cd und V im Konzentrationsbereich von 10^{-7} bis 10^{-4} Gramm bzw. $0,1-100$ g/m³ Luft wurde gleichfalls ausgearbeitet. Es wurden Beispiele von Ergebnissen und deren Bearbeitung gegeben. Die Variationskoeffiziente wurden dargestellt, welche die Aufgabe vollkommen befriedigen.

Zur Empfindlichkeit- und Genauigkeitsvergrößerung sollte vor allem das Kontaminationsproblem gelöst werden.

Das Problem der Luftverunreinigung in Industriegebieten ist ähnlich dem Problem der Abwässer zu einem Weltproblem geworden. Die Lösung dieser Probleme wird heute in zwei Grundrichtungen eingeteilt: die Vorbeugung oder wenigstens Vermeidung schädlicher Immissionen und Beseitigung deren Nachwirkungen. Diese Fragen greifen mehr oder weniger in zahlreiche Gebiete der Technologie und Wissenschaft von Energetik, Meteorologie, Physik und Chemie bis zur Ökonomie, Ökologie, Medizin, Forstwesen, Agronomie und ähnliches. Die Zahl der Veröffentlichungen mit dieser Problematik wächst weiterhin rapid an. Für diese sämtliche Gebiete ist als eine der wesentlichen Angaben die Konzentration der schädlichen Immissionen in der Atmosphäre des untersuchten Gebietes erforderlich. Vom Gesichtspunkt des Analytikers verengt sich dieses Problem auf die Bestimmung der schädlichen Gase und der Menge und Zusammensetzung der

festen Teilchen in der Atmosphäre. Wegen grosser Verdünnung kommen fast immer Spurenbestimmungen in Frage.

In vergangenen zwei Jahren sind die Immissionen im Meža Tal untersucht worden. Das Tal ist auf der schematischen Karte gezeigt (Abb. 1). Das ist ein typisches Voralpental mit ausgeprägter Inversion. Es erstreckt sich von Osten gegen Westen; auf der östlichen Seite liegt das Stahlwerk Ravne und westlich das Bergwerk und Bleihütte Mežica. Die grundlegende Absicht war die Mengenbestimmung der schädlichen Immissionen und die Begleitung ihrer Bewegungen im gefährdeten Bereich, welches auf der Karte markiert ist. Es wurde ein ausgedehntes Netz für die tägliche Überwachung der Immissionsquellencharakteristiken, der Schwefeloxydekonzentration und des Luftstaubes, der Zusammensetzung des Staubes und der meteorologischen Verhältnisse eingestellt. Zur statistischer Überwachung der

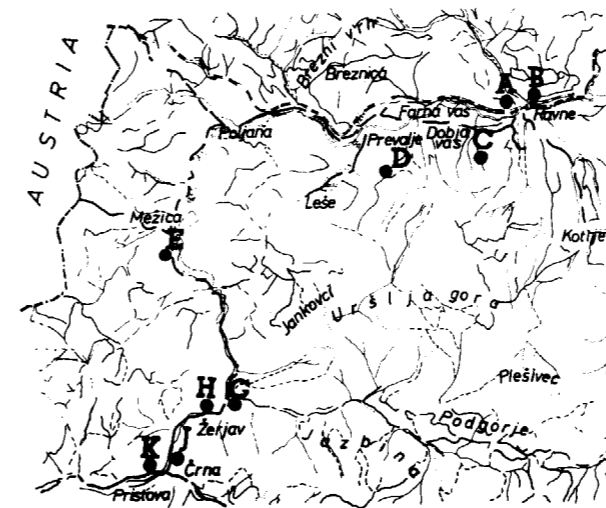


Abb. 1.—Meža Tal mit markierten Absaugstationen 1:50.000.

Schwefeloxymenge und des Staubes in der Luft wurden im Tal neun Absaugstationen aufgestellt, die auf der Karte mit einem Punkt eingetragen sind. Diese Stationen haben zwei Jahre lang die verschmutzte Luft angesaugt; auf diese Weise wurden die erforderlichen Kontrollproben gesammelt. Abb. 2 zeigt eine solche Absaugstation.



Abb. 2.—Absaugvorrichtung.

Eine kleine Membranpumpe saugt in 24 Stunden cca 2 m³ Luft ab, die genaue Luftmenge wird von der Gasuhr abgelesen; der Staub wird von einem Reiniger mit dichtem Filterpapier Watman 1 mit Effektivdurchmesser von 25 mm aufgefangen. Das so gereinigte Gas strömt durch eine Gaswaschflasche zur Absorption der Schwefeloxys. Der Staub am Filter ist aus kleinen Russ- und

Metalloxydteilchen zusammengesetzt, welche auf dem Papier einen mehr oder weniger dunklen Fleck zurücklassen, der zur reflektometrischen Ermittlung der Gesamtstaubmenge dient.

Zur Untersuchung der Dynamik der Immissionsausbreitung wurden zunächst Schneeproben benutzt. Für die Probenahme wurde eine besondere Schneesonde entwickelt, welche auf der Abb. 3 zu

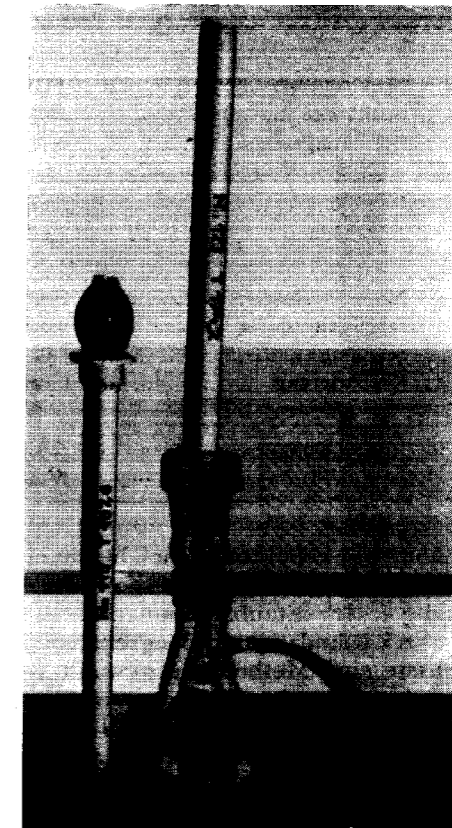


Abb. 3.—Schneesonde.

sehen ist; links ist die Sonde in Probenahmestellung. Das ist ein unten geschleiftes Rohr aus harter Plastik, das durch die ganze Schneeschicht eingeschoben wird und eine Probenahme von 100-500 gr Schnee ermöglicht. Die Schneemenge wird gewogen. Mit einem Unterdruck wird teilweise verhindert dass die Schneeprobe aus der Sonde gleitet. Die Sonde wird unten zugestopft, ins Laboratorium gebracht und der Schnee geschmolzen. Am oberen Teil der Sonde wird ein Filtrieransatz mit Watman 1 Filter befestigt, die Sonde wird umgedreht und der Inhalt mittels Vakuum abfiltriert. Der feste Rückstand hinterlässt am Filter einen ähnlichen Fleck als beim Absaugen der Luftprobe. Auch hier wird die

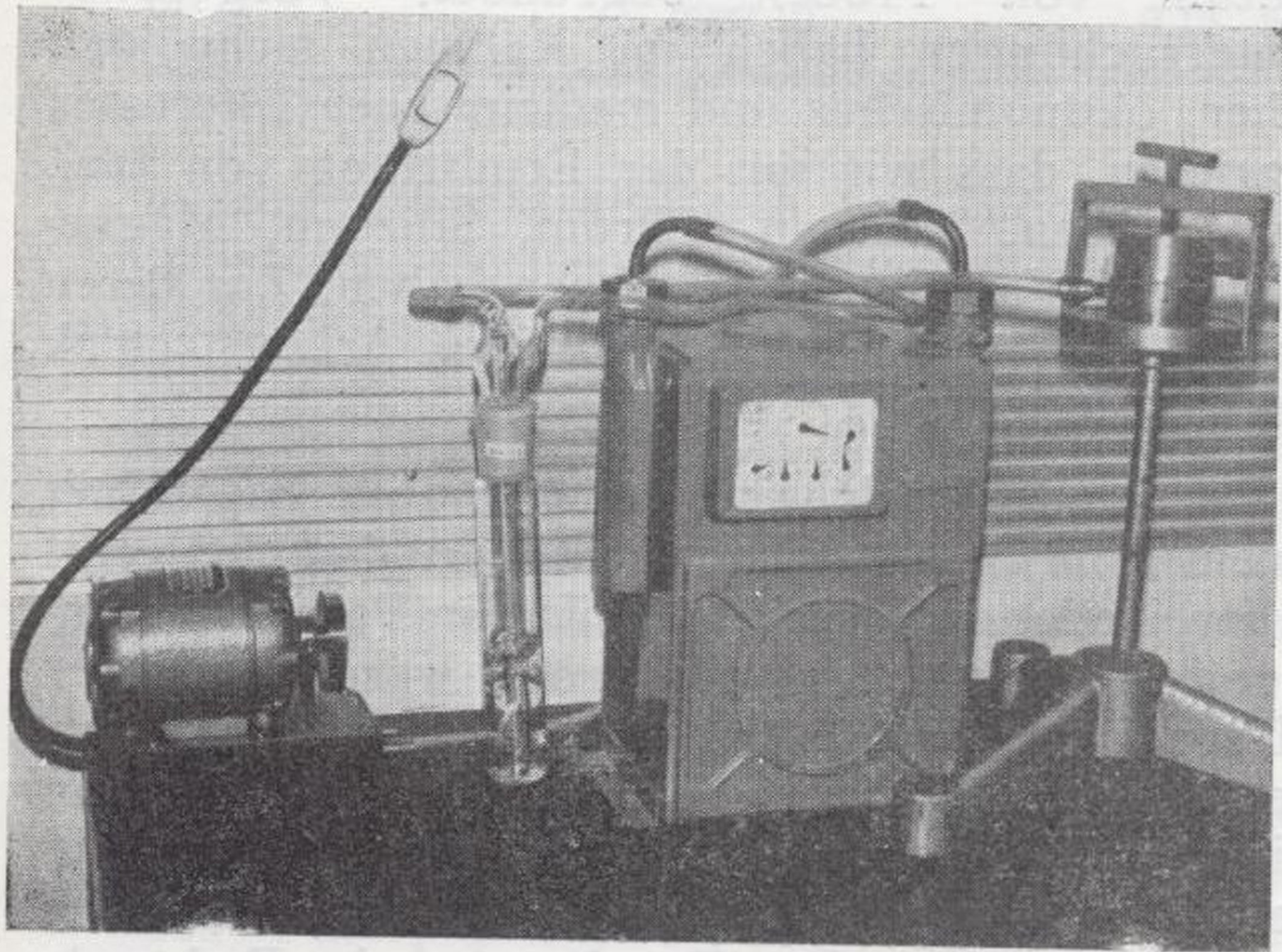


Abb. 2.—Absaugevorrichtung.

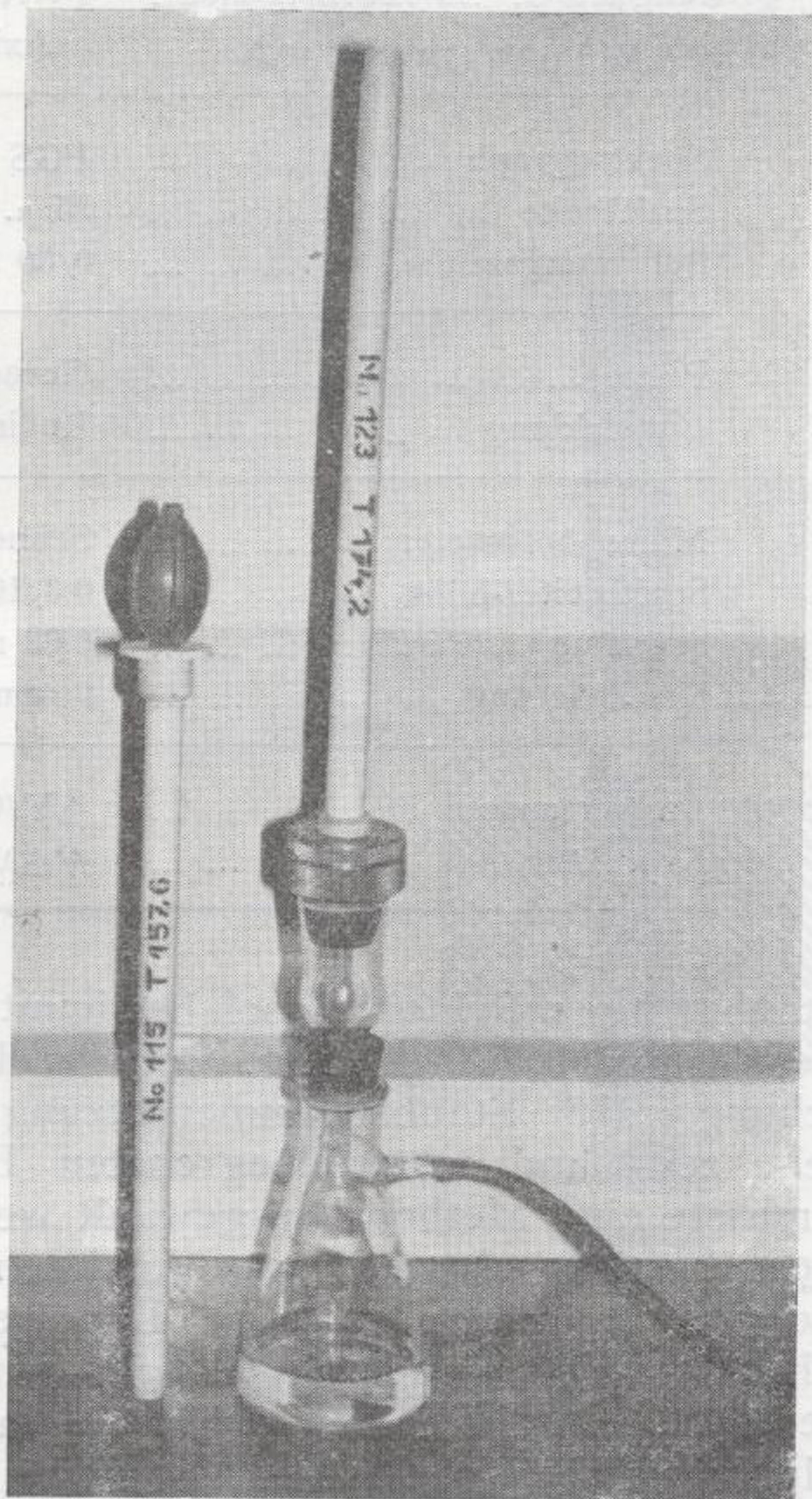


Abb. 3.— Schneesonde.

TABELLE I

Arbeitsbedingungen

Anregung	Gleichstrombogen 8 A.
Elektrode	Graphit Ø 6 mm, Krater 4,5 mm, Tiefe 3 mm.
Gegenelektrode	Graphit Ø 6 mm, 20°, 0,6 Rad.
Elektrodenabstand	2 mm.
Magnet	Ferritisch perm. Ø 28/10, h 20 mm O _x 1900 G/1600 Oe. Axial.
Spektrograph	PGS 2, 2200 - 3800 Å.
Spaltbreite	25 µ.
Belichtungszeit	0/30 Sek.
Platte	Gevaert Scientia 34 B 50.
Entwicklung	Rodinal 1: 30, 20°C, 4 Min.
Mikrophotometer	Schnellphotometer mit Reg.
Spaltbreite/-höhe	0,3/10 mm.
Scanning	0,02 n (U/Min).
Registrierung	6 mm/Min.
Auswertung	ΔY/C.
Korrektur	γ/Δλ.

Gesamtstaubmenge reflektometrisch bestimmt. Viel komplexer ist die Frage der kontinuierlichen Überwachung der Staubzusammensetzung. In personell-, zeit- und materialbegrenzten Bedingungen musste eine Methode ausgewählt werden, welche eine grosse Anzahl von Analysen mit genügender Genauigkeit bewältigt. Die spektrographische Methode hat sich als eine der günstigsten Methoden gezeigt. Als Ausgangsmaterial dienen die erwähnten Filterpapiere, welche nach der reflektometrischen Untersuchung übrigbleiben. Die Abbildung Nr. 4 zeigt drei Beispiele mit verschiedenen Staubmengen.

Die Wahl der Spektrographie ist auf kleinen Probemengen, meistens einige Hundert Mikrogramme, genügender Empfindlichkeit, grosser



Abb. 4.—Beispiel der verwendeten Filterpapiere.

Anzahl der auftretenden Elemente und grosser Anzahl von Proben begründet. Vorgehende Untersuchungen haben im Rahmen technologischer, ökonomischer und medizinischer Interessen bewiesen, dass wir mit der Ermittlung von Blei, Zink, Eisen, Mangan, Chrom, Silizium, Magnesium und Vanadium zu rechnen haben. Zur deren Ermittlung wurde eine besondere Arbeitstechnik entwickelt.

Der runde Fleck wird aus dem Filterpapier mit einem Rohrmesser ausgeschnitten und nach Bedarf in zwei oder vier gleiche Teile für Parallelbestimmungen geteilt. Auf die Probe werden mit der Mikropipette 2 µg Co als Co-nitratlösung aufgetragen. Mit einem Infrarwärmer werden die Filterpapiere getrocknet, zusammengerollt und in den Krater einer Elektrode aus spektralreinem Graphit eingelegt. Der Durchmesser der Elektrode beträgt 6 mm, des Kraters 4,5 mm und die Tiefe 3 mm. Das Papier wurde mit einer dünnen Schicht vom spektralreinen Graphitpulver überdeckt und im Hochfrequenzofen vorsichtig verkohlt. Der Krater wurde mit Graphitpulver aufgefüllt. Die ganze Vorbereitung der Probe wurde mit tefloniertem Gerät im staubfreien Schrank durchgeführt.

Die Arbeitsbedingungen sind auf der Tabelle angegeben. Die Probe wurde mit Gleichstrombo-

gen von 8 A angeregt. Die Gegenelektrode ist eine unter 20° zugespitzte und unter gerundete Graphitelektrode. Der Elektrodenabstand beträgt 2 mm. Der flache Krater und relativ starker Bogen ermöglichen eine sichere und vollständige Verbrennung innerhalb 30 Sek. bei befriedigendem Intensitätsverhältnis zwischen Linie und Untergrund. Die übrigen Arbeitsbedingungen sind aus der Tabelle ersichtlich.

In der Tabelle 2 sind die untersuchten Elemente und die angewandten Analysenlinien dargestellt. Als Vergleichslinie wurde die Co-Linie 2424,93 Å genommen. Alle Elemente wurden gleichzeitig

TABELLE II

Angewandte Analysenlinien

Element	Analysenlinie in Å	Konzentrationsbereich in µg
Co	2424,93	Vergleichslinie
Fe	2723,58	0,3 - 10
Si	2435,16	0,2 - 10
Mn	2793,73	0,01 - 3
Cr	2761,74	0,2 - 10
V	3185,40	0,05 - 10
Mg	2779,83	0,15 - 10
Zn	3282,23	0,3 - 90
Pb	2823,19	0,15 - 50

in einem Spektralbereich aufgenommen. Wegen grösserer Entfernung einiger Linien von der Vergleichslinie wurde bei der Auswertung eine Korrektur für $\gamma/\Delta\lambda$ angewendet. Die Eichkurven sind im System ΔY und absolute Konzentration in µg ausgedrückt. Die Konzentrationsbereiche sind aus der dritten Kolonne ersichtlich. Das Filterpapier enthält nur Siliziumspuren, die bei der erreichten Empfindlichkeit und Genauigkeit meistens vernachlässigt werden können.

Zur Anregung hatten wir drei Möglichkeiten: direkte Anregung ohne vorgehende Verkohlung des Filterpapiers, die beschriebene vorgehende Hochfrequenzverkohlung und zusätzlich die Anregung im nichthomogenen Magnetfeld. Die erste Arbeitsweise ist sehr einfach und schnell, jedoch sind die Ergebnisse nur halbquantitativ, was öfter auch brauchbar ist. Weiterhin werden nur die letzten zwei Arbeitsweisen im Betracht genommen. In der vorgehenden Verkohlung wird die organische Phase zerstört, wodurch die Anregung im Bogen ruhiger und gleichmässiger verläuft. Es wurden einige Versuche mit verschiedenen spektrographischen Puffern auf Halide und Oxydebasis

durchgeführt. Es hat sich jedoch erwiesen, dass der Graphitpuffer die besten Eigenschaften zeigt. Mit der Absicht bessere Arbeitsbedingungen und damit auch bessere Ergebnisse zu bekommen, wurde die Anregung im nichthomogenen Magnetfeld angewendet. Das Magnetfeld wurde mit einem zylindrischen Ferritmagnet rund um die untere Elektrode erzeugt, was auf der Abbildung 5

Schematische Darstellung der Anregung im Magnetfeld

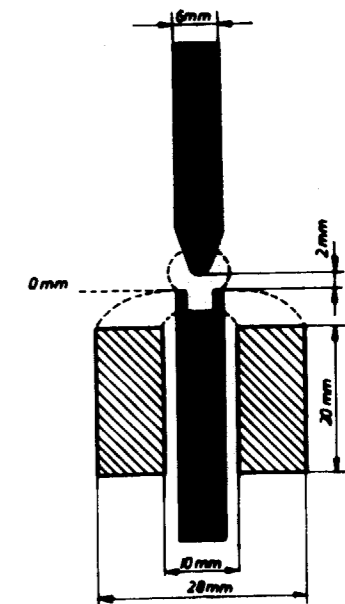


Abb. 5.

shematisch dargestellt ist. Die Vorrichtung ist sehr einfach, hat günstige magnetische Eigenschaften und ist zur Serienarbeit gut geeignet. Das äussere Aussehen zeigt die Abbildung 6. Das Feld kann man mittels heben und herablassen des Magnetes regulieren.

Wie aus der Abbildung 7 ersichtlich ist wird im Magnetfeld eine Intensitätsvergrösserung beobachtet. Diese Vergrösserung hängt von der Lage des Magnetes und seinem Einfluss auf die Magnetfeldstärke im Plasmabereich ab. Es scheint dass der Einfluss der Magnetfeldänderung für alle Elemente ähnlich ist und dass bei gegebenen Arbeitsbedingungen die grösste Verstärkung beim Magnetabstand von cca 6 mm von Elektrodenoberfläche erreicht wird. Die Diagrammpunkte sind Mittelwerte von 10 parallelen Messungen. Die Maxima sind flach und die Magneteneinstellung ist deshalb nicht kritisch, Etwas anspruchsvoller ist die

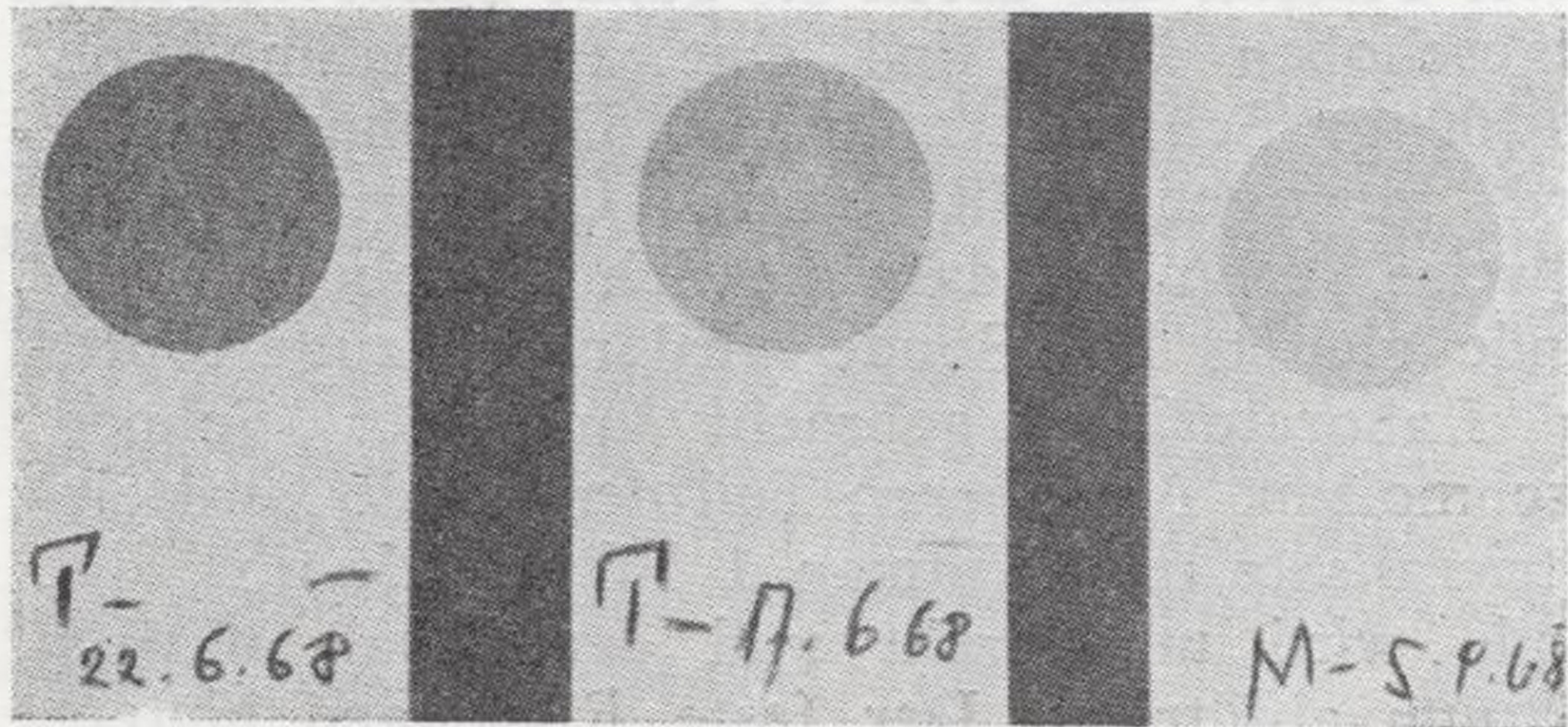


Abb. 4.—Beispiel der verwendeten Filterpapiere.



Abb. 6.—Vorrichtung für die Anregung im Magnetfeld.

TABELLE III

Maximale Intensitätsvergrößerung

Element	Linie	Ionisationspotential eV	Vergrößerungsfaktoren
V	I 3185,40	6,74	5,1
Fe	I 2723,58	7,87	6,4
Mn	II 2593,73	7,43	4,7
Co	I 2424,93	7,86	7,6
Cr	I 2761,74	6,76	5,3
Pb	I 2823,19	7,41	9,3
Si	I 2435,16	8,15	7,0
Mg	I 2779,83	7,64	3,9
Zn	I 3282,33	9,39	2,5

Aus der Tabelle ist ersichtlich, dass die Intensitätsvergrößerung zwischen 2,5 und 9,3 liegt und dass sie keine erwartete Abhängigkeit vom Ionisationspotential zeigt. Warum es so ist, wissen wir nicht oder vielleicht noch nicht. In diesem Sinn sind noch viele Untersuchungen im Laufe, die aber bisher noch ohne befriedigende Ergebnisse geblieben sind. Wir vermuten, dass vielleicht physikalische und chemische Eigenschaften der Probe einen Einfluss haben.

Die Abbildungen 8,9 und 10 zeigen die Eichkurven für Blei, Eisen und Zink.

Mit der Verwendung des Magnetfeldes konnte noch etwas erreicht werden und zwar eine etwas bessere Reproduktivität. Den Vergleich der Variationskoeffizienten mit und ohne Magnetverwendung zeigt die Tabelle 4. Ungefähr in der Mitte

Abhängigkeit des $\Delta I/I$ vom Magnetabstand

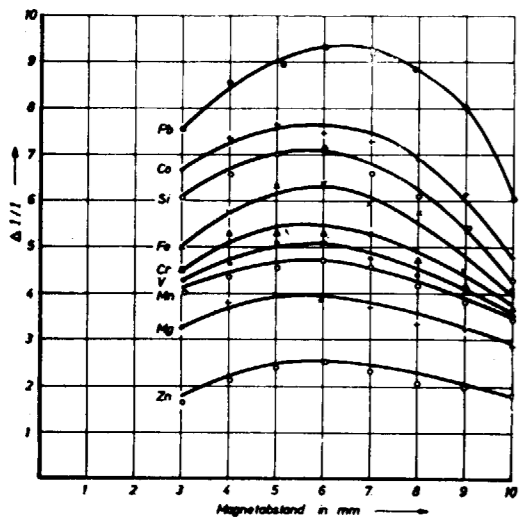


Abb. 7.

Magnetzentrierung mit Rücksicht auf die Elektrode. Die maximale Intensitätsvergrößerungen beim Magnetabstand vom 6 mm sind in der Tabelle 3 gegeben.

TABELLE IV

Übersicht von Variationskoeffizienten

Element	Konz.: µg	Variationskoeffizienten	
		Ohne mag. Feld	Mit mag. Feld
Zn	4	14	9
Pb	4	13	7
Fe	4	7	4
Cr	0,4	13	7
V	0,8	15	9
Mg	0,8	15	10
Mn	0,2	6	4
Si	2	10	6

der meistens auftretenden Konzentrationsbereiche wurde eine Verbesserung der Variationskoeff-

fiziente um cca 40 % erzielt. Die gegebenen Variationskoeffizienten sind aus 50 Parallelbestimmungen berechnet worden. Die erreichte Reproduktivität ist durchaus befriedigend, insbesondere für die gegebene Aufgabe.

Die Tabelle 5 zeigt die Übereinstimmung der photometrischen und spektrographischen Analyse. Es sind nur die Ergebnisse für Pb, Zn und Fe dargestellt, weil diese Elemente in ausreichenden Mengen vorkommen, die auch der photometrischen Analyse zugänglich sind. Bei niederen Konzentrationen ist offenbar die spektrographische Analyse genauer. Die Übereinstimmung der Ergebnisse ist sehr gut, wenn wir bedenken, dass

wir für die photometrische Ermittlung die Proben getrennt in entsprechend grösseren Mengen nehmen und die Elemente getrennt bestimmen müssen.

TABELLE V

Vergleich photometrischer und spektrochemischer Ermittlungen

Element	Probe	Photometrische Bestimmung in µg	Spektrochemische Bestimmung in µg
Pb	G 18.10	12	10
	E 11.10	20	18
	G 4.10	6,3	6,8
	H 11.10	34	34
	G 11.10	39	42
Zn	P 3.10	11,5	9
	T 3.10	20	23
	V 3.10	12	10
	Z 3.10	9	12
Fe	B 18.10	3,5	2,4
	A 4.10	6,0	6,4
	C 18.10	5,0	4,1
	C 4.10	3,5	3,0
	A 25.10	8,0	6,5

Zn — Photometrische Bestimmung mit PAN.

Fe — Photometrische Bestimmung mit 1,10-Phenantrolin.

Pb — Indirekte photometrische Bestimmung mit Na-DDTC.

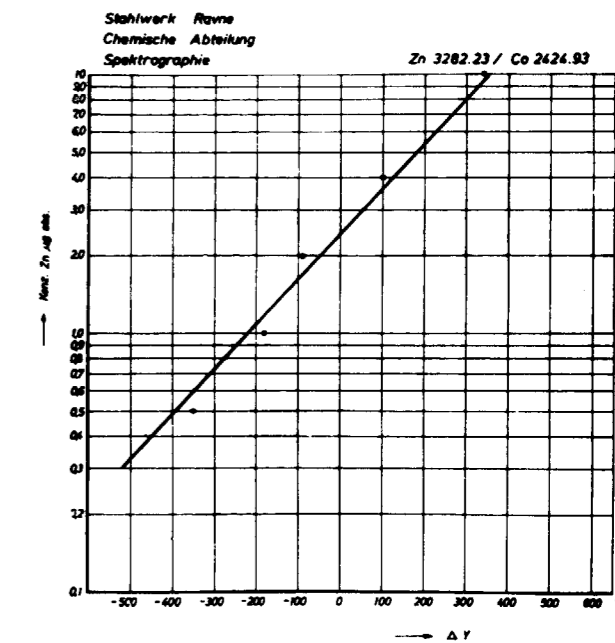
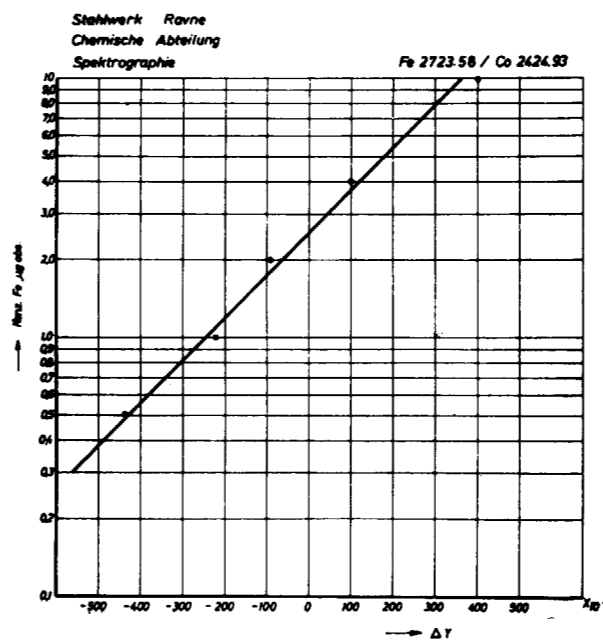
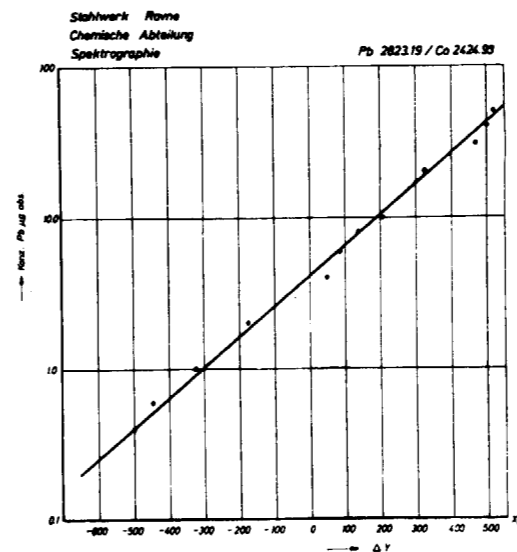


Abb. 8, 9, 10.—Eichkurven für Blei, Eisen und Zink.

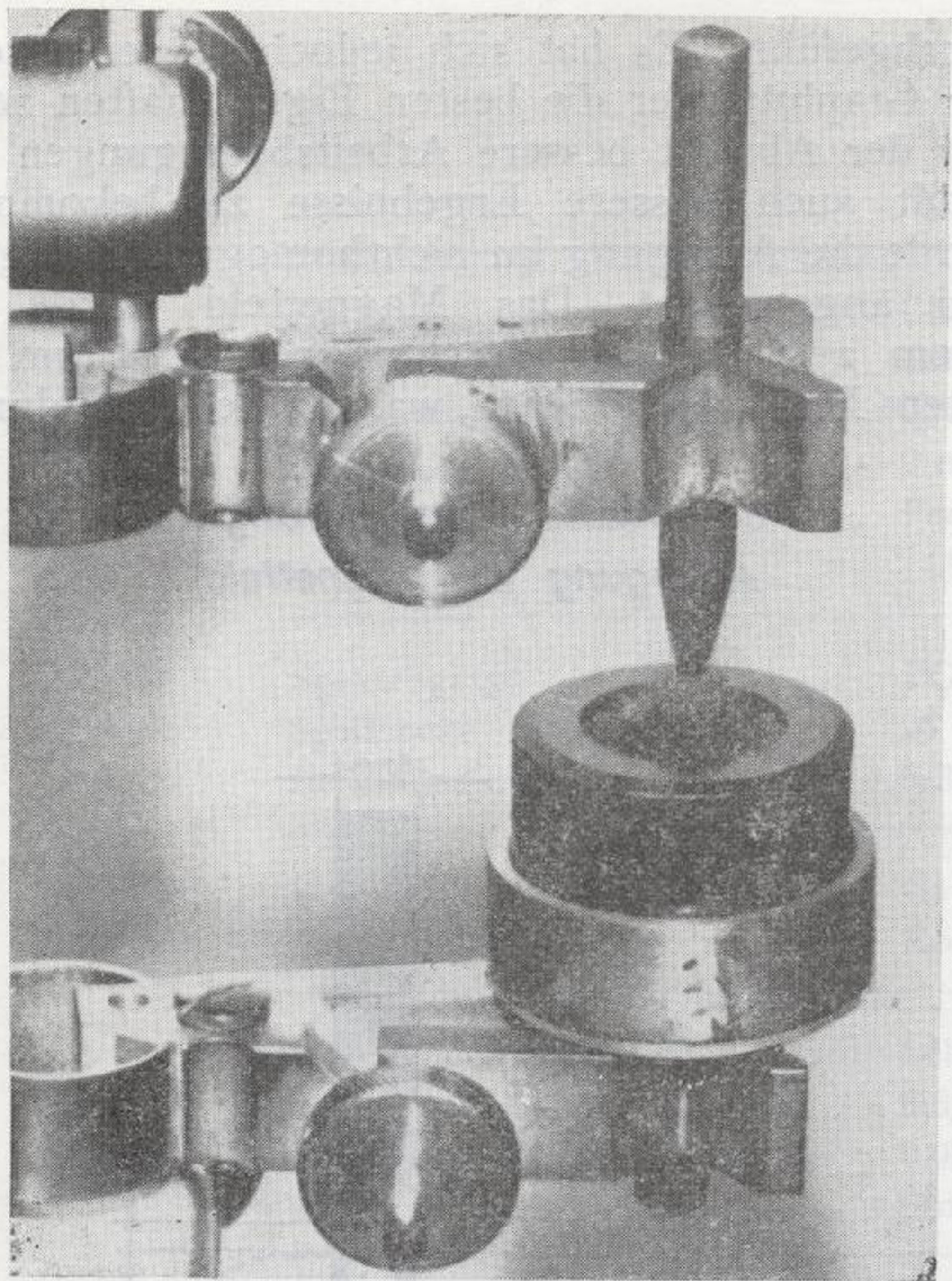


Abb. 6.—Vorrichtung für die Anregung im Magnetfeld.

Zuletzt möchten wir noch einige typische praktische Ergebnisse angeben. Die Tabelle Nr. 6 zeigt ein Beispiel des täglichen Staubkontrollkartons der Absaugstationen von A bis K. Auf Grund solcher Übersichtskartone wurde der zweijährige Durchschnitt der Metallverunreinigungen

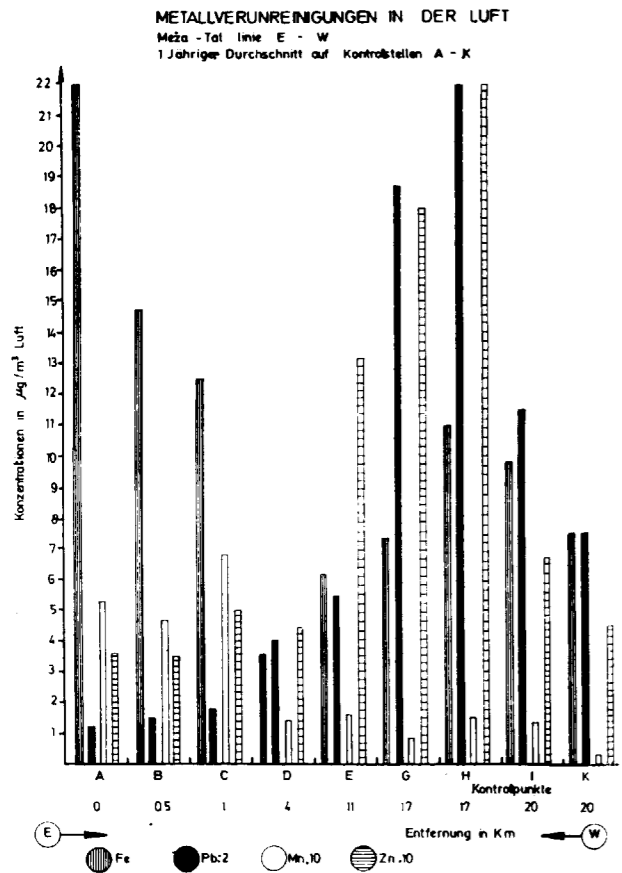


Abb. 11.

gen der Luft ausgerechnet. Das Nomogram Abb. 11 zeigt einen solchen Durchschnitt für Blei und Zink als typische Vertreter der Bleiindustrie und für Eisen und Mangan, welche für das Stahlwerk charakteristisch sind.

Es ist eindeutig ersichtlich, dass die Blei- und Zinkkonzentration von der Hauptquelle im H gleichmässig abnehmen, die Bleikonzentration nimmt viel schneller ab als die Zinkkonzentration, so dass es auf grösseren Entfernungen zu erheblichen Änderungen der Konzentrationsverhältnisse kommt, was aus verschiedenen physikalischen Eigenschaften deren Oxyde gewissermassen zu verstehen ist. Die Eisen und Mangankonzentrationen mit Ursprung im Stahlwerk nehmen in Gegenrichtung, das heisst gegen Westen ab.

Bei der Bleihütte kann man ein weiteres Maximum für Eisen und Mangan beobachten, was beweist, dass die Eisen und Manganoxycide auch aus den Rostöfen für Bleierze entstammen. Die Durchschnittskonzentration von Blei ist in der Entfernung von 16 Km von der Immissionsquelle mit Rücksicht auf die gesundheitlichen Vorschriften noch zu hoch. Gleichzeitig ist damit bewiesen, dass eine Verschiebung der Schwefeloxycide in dieser Richtung möglich ist, was vor der Untersuchung als unwahrscheinlich galt.

Einen ähnlichen Kontrollkarton haben auch die Gruppen von Messstellen die mit Sonden untersucht wurden was aus der Tabelle 7 ersichtlich ist. Mit mehreren Hundert Gruppen von Sonden wurde ter Schnee im Gesamtgebiet zwischen den beiden erwähnten Industriegebieten untersucht. Im Schneesrückstand wurden die gleichen Elemente wie in der Luft ermittelt. Die Ergebnisse wurden in die Karte eingetragen, womit ein Überblick über die Bewegung der verschmutzten Luft gewonnen

TABELLE VI

Stahlwerk Ravne	Luftverunreinigung	A - K	
Chemische Abteilung	Staubüberwachung	671011	
Spektrographie	Meža Tal	den 11.10.1967	
Meteorologische Verhältnisse - Ravne A.			
Daten	7 ^h	14 ^h	21 ^h
Temperatur	8,3°C	23 1°C	10,8°C
Rel. Feuchtigk. %	87	49	82
Luftdruck mb	980	979	979
Wind	W/1,0 m/sek.	W/0,5 m/sek.	W/0,6 m/sek.

Pumpe	Staub µg/m³	Konzentration der Metalle im Staub µg/m³							
		Pb	Zn	Si	Fe	Mn	Mg	Cr	V
A	97	11	1,4	2,2	8,1	0,45	0,49	0,42	0,11
B	103	7	2,5	1,1	5,3	0,32	0,25	0,50	0,17
C	57	8	1,7	1,2	2,9	0,14	0,23	0,48	0,11
D	36	9	2,0	1,2	2,3	0,07	0,25	0,34	0,20
E	73	32	2,5	1,3	2,1	0,06	0,55	0,2	0,07
G	187	107	8,9	1,0	1,5	0,02	0,33	0,2	0,08
H	119	71	7,3	1,6	2,1	0,04	0,48	0,2	0,13
J	88	35	1,7	1,6	1,1	0,02	0,23	0,2	0,04
K	54	19	2,1	1,2	1,0	0,02	0,27	0,2	0,03

wurde. Ein Beispiel für Blei zeigt Abbildung 12. Auf der Karte sind nur jene Stellen aufgetragen, die mehr als 50 µg Blei per Kg Schnee aufweisen. Die Kreise haben fünf verschiedene Durchmesser, jede Stufe bedeutet um 25 µg Blei per Kg Schnee mehr. Man kann deutlich drei topographische Kanäle sehen, durch welche die mit Blei verschmutzte Luft strömt. Das Gleiche wurde auch für andere Elemente festgestellt. Auf Grund der bisherigen Untersuchungen wurden zahlreiche Gesundheitsvorkehrungen und technologische Massnahmen getroffen, welche noch verlaufen. Es zeigen sich schon die ersten Anzeichen der Verbesserungsmassnahmen.

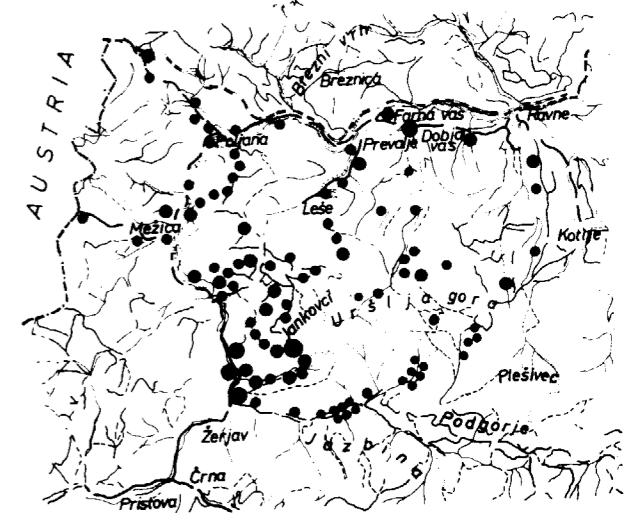


Abb. 12.—Überblick über die Luftverunreinigung mit Blei 1:50.000.

TABELLE VII

Stahlwerk Ravne	Luftverunreinigung	216 - 225	
Chemische Abteilung	Staubüberwachung-Schnee	6833	
Spektrographie	Meža Tal	den 3.3.1968	
Meteorologische Verhältnisse 217, 220 224.			
Daten	216-218	219 222	223-225
Temperatur	6,5°C	7,5°C	8,0°C
Rel. Feuchtigk. %	83	83	83
Luftdruck mb	979	979	979
Wind	SE/1,0 m/sek.	NW/0,7 m/sek.	W/1,0 m/sek.
Schneeschieht	55 cm	40 cm	45 cm
Probeentnahmezeit	12 ^{20h}	13 ^{30h}	14 ^{30h}

Sonde No	Staud µg/Kg	Konzentration de Metalle im Staud µg/Kg Schnee							
		Po	Zn	Si	Fe	Mn	Mg	Cr	V
216	10,2	87	12	93	128	5,3	17	0,4	3,2
217	10,8	69	7,2	130	150	6,8	15	0,6	3,7
218	4,9	22	2,8	26	78	1,4	1,6	0,2	1,1
219	11,7	123	18	104	190	6,9	17	0,4	3,6
220	8,4	45	9,0	72	194	1,6	15	0,3	1,2
221	9,2	63	15	96	168	5,6	15	0,3	2,5
222	8,4	105	23	142	222	1,5	10	0,4	1,6
223	15,9	141	31	217	360	7,2	23	0,6	4,2
224	7,0	73	9,2	168	148	4,7	12	0,3	2,0
225	6,9	62	7,0	152	163	4,3	13	0,3	1,8

LITERATUR

- (1) «Ullmanns Encyklopädie der Technischen Chemie». 3. Auflage, 15 Band, Urban Schwarzenber, München.
- (2) «Ullmanns Encyklopädie der Technischen Chemie». 3. Auflage, Band 2/2, Betriebsüberwachung, Urban Schwarzenberg, München.
- (3) O. I. FASULLO: *Sulfuric acid*, Mc Graw-Hill Book Co.
- (4) G. M. BARROW: *Physical Chemistry*, Mc Graw-Hill Book Co.
- (5) A. HAMILTON, H. L. HARDY: *Industrial Toxicology*, Paul B. Hoeber Inc.
- (6) HANDBOOK OF CHEMISTRY AND PHYSICS: *Chemical Rubber Publishing Co.*
- (7) ASTM Standards 1958, Part 10.
- (8) S. VERHOVNIK: Podnebne Prilike Mežiške Doline ZZV Maribor.
- (9) S. VERHOVNIK: *Onesnaženje Atmosfere Mežiške Doline*, ZZV Maribor.
- (10) HANDBUCH FÜR DAS EISENHÜTTENLABORATORIUM: Band I, Die Untersuchung der Nichtmetallischen Stoffe Verlag Stahleisen, Düsseldorf 1960.
- (11) «Pravnik o količinama štetnih materija». Savezni zavod za zdravstvo i socialnu politiku, Beograd. 1967.
- (12) ASTM Methods for Emission Spectrochemical Analysis, Philadelphia.
- (13) N. H. FURMAN: *Standards methods of chemical analysis*, D. Van Nostrand Co. Inc.
- (14) L. H. AHRENS: *Spectrochemical analysis*, Addison Wesley C. Inc.
- (15) M. B. JACOBS: *The analytical toxicology of industrial inorganic poisons*, Interscience Publishers.

Laser microspectral investigation of meteorites

N. NIKOLOV, A. P. PETKOV, G. DIMITROV and D. DIMOV (*)

SUMMARY

With the help of the laser microspectral analyzer LMA-1 microspectral examinations of stone meteorites «Pavel» and «Gumoschnik» were carried out. The relative distribution of the basic components and of chondrules and the different mineral formations were investigated.

RESUMEN

Con la ayuda del analizador microspectral del laser LMA-1, investigaciones microspectrales de los meteoritos pedernales «Pavel», «Gumoschnik» han sido realizadas. Fueron realizadas la distribución relativa de los componentes básicos y en chondrules distintas formaciones de minerales.

At present meteorites are the only celestial bodies which could be studied in laboratories on the Earth. These investigations give us information about the structure, the mineral and chemical composition of the meteorites.

In some cases these informations bear a relation to any theory or hypothesis about the evolution of the meteorites and furthermore about the evolution of the Solar System. Upon investigating meteorites with the view of such cosmogonical aims, the possibility to study separate microregions of these bodies is of great importance. And the laser investigation gives us this very possibility.

In our work we have carried out a laser local spectral analysis of two Bulgarian meteorites. For these investigations we have made use of the laser microspectral analyser LMA-1 and of the spectrograph Q-24 of the firm Carl Zeiss Jena, and respective auxiliary devices. The principal schematic diagram of the laser device is shown in Fig. 1. The laser device works with the help of an active neodymium glass body, placed in one of the focuses of the elliptic reflector. In the other focus is placed the direct impulse xenon lamp, fed by a condenser battery and a respective powerful

(*) Faculty of Physics and Faculty of Geology and Geography.

rectifier. On pumping up of the active body with sufficient energy a generation of laser radiation takes place with a wavelength of 1060 µm. A Q-switch is not used. With the help of the prism of complete internal reflection, the laser beam is directed through the microscope to the sample. The focusing of the beam on a preliminarily chosen region of the sample takes place with the help of special objectives of a high quality. The vaporized material falls into two conically pointed electrodes of spectrally pure carbon, connected with a charged condenser battery. In the moment, when the microplasma falls between the electrodes, an impulse discharge takes place, which causes an additional excitation of the atoms and ions in the microplasma. The spectrum, resulting from this excitation, is photographed by the spectrograph (in our case it was a quartz Q-24 spectrograph with a mean dispersion). The character of the spectrum observed depends on the vaporized microregion, on the laser regime of work and on the impulse discharge.

The shape and the diameter of the crater obtained as a result of the interaction of the laser radiation with the substance, depends on the laser beam energy as well as on the kind of the sample. Usually the mean diameter of the crater is about 50-70 µm, but on principle it could be reduced to 10-15 µm. In metal formations the crater has

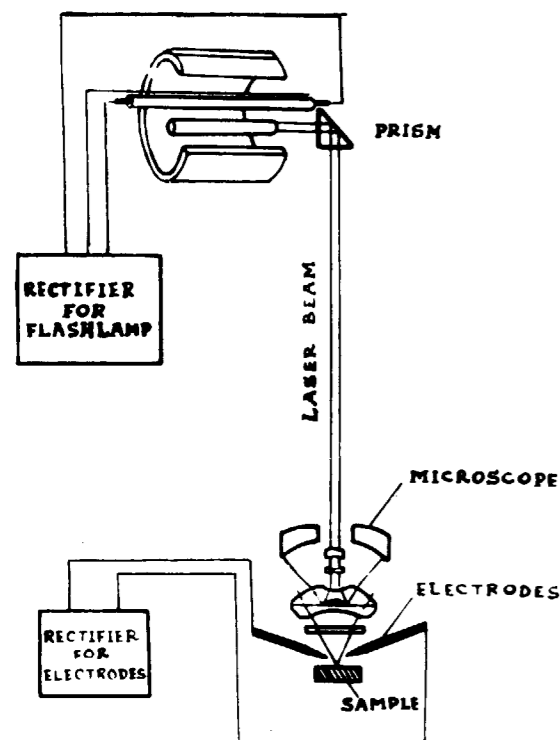


Fig. 1.—Principal diagram of the laser microspectral analyser LMA-1.

normally the shape of a cone with amphitheatrically arranged steps, while in other non-metallic objects it has a more irregular shape. Fig. 2-a shows a region of the meteorite before the laser impulse and Fig. 2-b shows the same region after two laser impulses in two different inclusions. It may be seen that the craters obtained have different characteristics. For the iron containing Ni the crater has the shape of a cone in depth, while for the olivine it is entirely different. Both craters do not affect the neighbouring regions.

The devices and method described were used for the investigation of two meteorites, found on the territory of Peoples Republic of Bulgaria. Both meteorites are stones and belong to the chondrites. One of them, the «Gumoschnik» meteorite, has fallen on April 28, 1904 and the other one, the «Pavel» meteorite — on February 28, 1966. The first one is quite thoroughly investigated mineralogically and chemically.

In compliance with the recent study of one of the authors of the present work, according to its mineral and chemical composition, this meteorite is an olivine-bronzite chondrite.

Our first investigations with laser were directed toward objects, which are typical for the meteorites: the nickel iron and the chondrules.

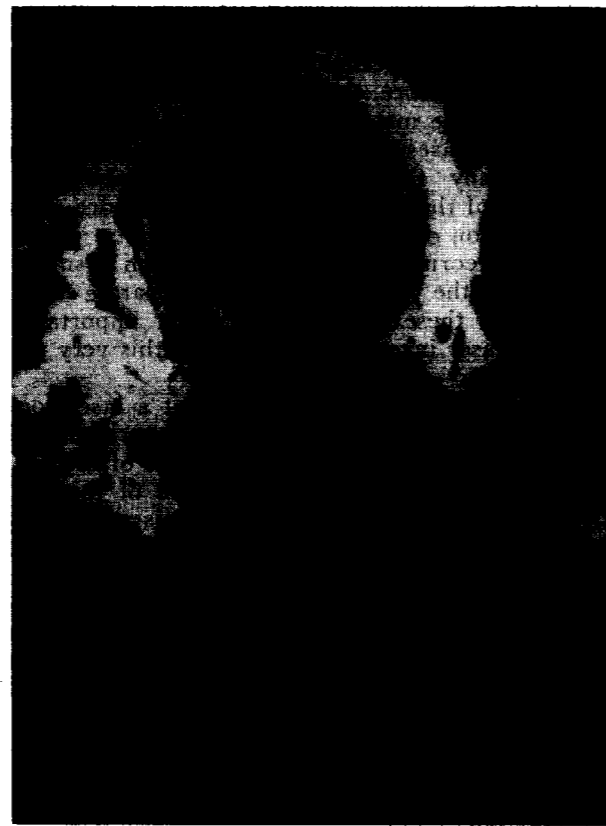
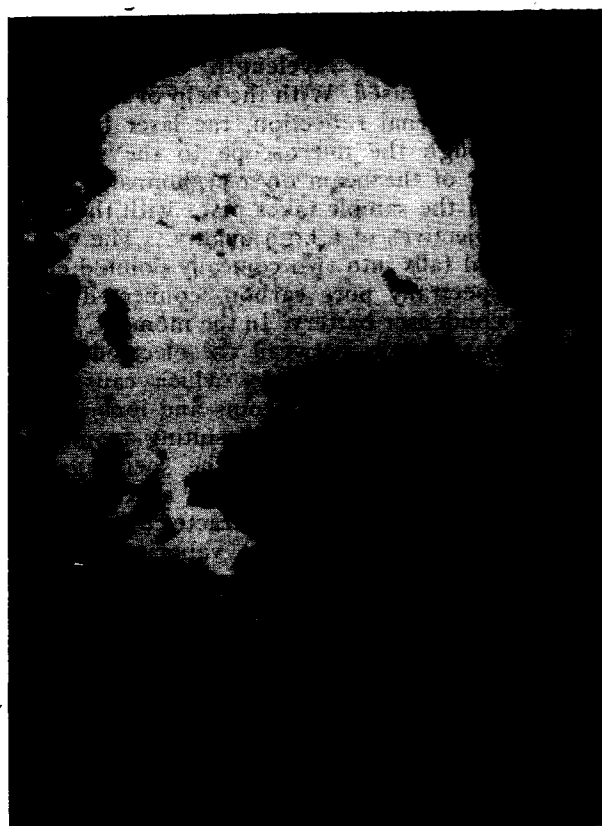


Fig. 2.—Region of the «Pavel» meteorite: a) Before the laser impulse; b) After the laser impulses.

TABLE N.º 1

Results of the spectral analyses of iron containing Ni (camasite)

N.º	ELEMENT CONTENTS				
	Major	Mean	Minor	Trace	Slight trace
1	Fe, Ca, Mg	Al, Ni, Si, Ti	Cr, Cu, Mn, Na	Ag, Mo, Ce	
2	Fe, Ca, Cu	Mg, Ni, Si	Cr, Al, Mn, Na, Ti	Ag, Ce	
3	Fe, Ca	Mg, Cr, Si, Ti	Al, Mn, Cu	Ag, Ce, Na, Ni, Sn	
4	Fe, Ca, Mg, Si	Al, Ni, Mn, Cu	Cr, Mo, Na, Ti	Ag, Ce	
5	Fe, Ca	Al, Ni, Mg, Si, Cu	Cr, Mn, Na	Ag, Ce, Mo, Sn	
6	Fe, Ca, Mg, Ni, Cu	Mn, Si	Pt, Ti	Ag, Ce, Cr, Na	
7	Fe, Ca, Mn	Ni, Mg, Si	Cu, Ti, Na	Ag, Ce, Co, Cr, Pt	
8	Fe, Ca	Ni, Mg, Cr	Al, Ti, Ag, Mn, Cu	Na, Ce, Pt, Sm	
9	Fe, Ca, Mg, Ni	Al, Si, Ti	Cr, Cu, Mn	Ag, Ce, Co, Na, Pt, Sm	
10	Fe	Ca, Mg	Ni, Si	Ag, Cr, Sn, Na, Mg, Sm, Ti	
11	Fe, Ca	Al, Si, Ti	Ni, Mg, Ag	Mn, Mo, Na, Ce, Sm	
12	Fe, Ca, Mg	Ni, Si, Mn, Ti	Al, Ag, Cu, Na, Sm	Ce, Cr	
13	Fe, Ca, Mg	Al, Si, Mn, Ti	Ni, Mo, Cu	Ce, Cr, Ag, Na, Sm	
14	Fe, Ca, Mg	Al, Si, Mn, Ti	Ni, Cr, Cu	Mo, Ag, Na, Sm	
15	Fe, Mg	Ca, Si	Mn, Ti, Cu	Ag, Ni, Ce, Cr, Na, Sn	
16	Fe	Ca, Mg, Cu	Si, Mn	Ag, Ce, Cr, Na, Ni, Ti	
Total	Fe, Ca, Mg, Ni Cu, Si, Mn	Mg, Ca, Ni, Cu, Si Mn, Al, Cr, Ti	Mg, Ni, Cu, Si, Mn Al, Cr, Ti, Na, Mo Pt, Ag, Sm	Ni, Cu, Mn, Cr, Ti, Na Mo, Pt, Ag, Sm, Ce, Sn	Cs, Ga Li, Nb, Rb Ru, Sc, J
17	Fe, Ni	Li	Si, Ca, Mg	Na, Ti, Cd, Cu, Sn	
18	Fe, Ni	Li, Mg, Ca, Sn	Si, Cr, Mn	Al, Cd, Cu, Pt, Na	
19	Fe, Ni	Li, Mg, Ca	Si, Mn, Cd, Pt	Al, Bi, Co, Cr, Cu Sn, Ti, Na	
20	Fe, Ni	Li, Mg, Ca	Si, Mn, Cd, Pt	Al, Bi, Co, Cr, Cu Sn, Ti, Na	
Total	Fe, Ni	Li, Mg, Ca, Sn	Mg, Ca, Cr, Mn Cd, Pt	Cr, Cd, Pt, Na, Sn Ti, Cu, Al, Bi, Co	Dy, Pd, Rb

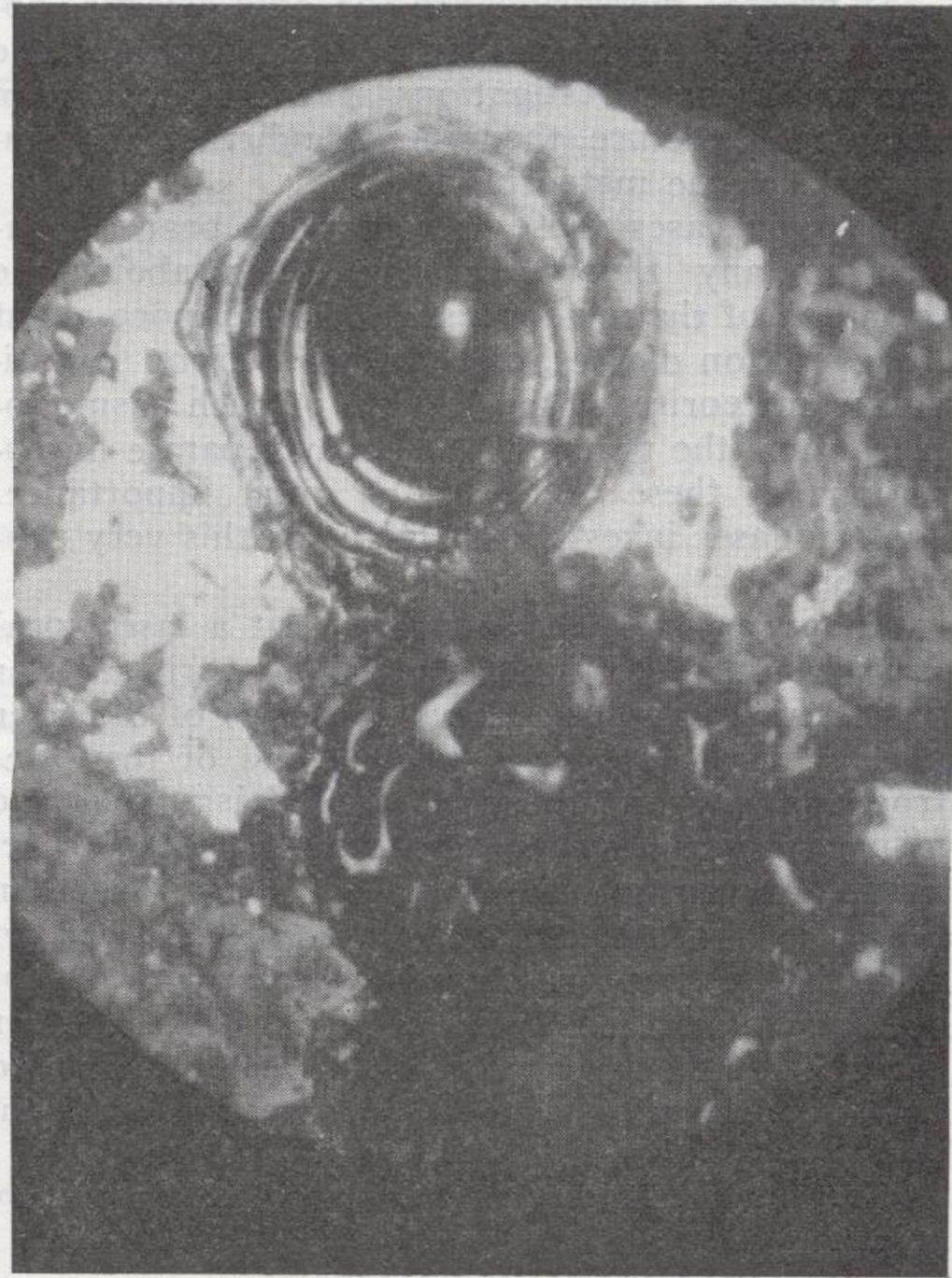
NOTE: The data from n.º 1 up to n.º 16 refer to the «Pavel» meteorite and from n.º 17 up to n.º 20 to the «Gumoschnik» meteorite.

ber of tests were carried out in comparatively pure monomineral chondrules in both meteorites and in grains of nickel iron (camasite). The latter were with dimensions 50-200 μ , which were observed with a microscope in reflected and passing by light with an amplification of about 500 times. Tables 1 and 2 (for the camasite) and Tables 3 and 4 (for the chondrules) show the differences in the intensity of the separate spectra, as well as that of the available element. These Tables present data about 20 grains of the mineral camasite and of 7 chondrules. Differences are established both in the quantitative and qualitative represen-

tation of the elements in the separate objects. The iron containing nickel in the «Gumoschnik» meteorite contains considerably more Ni and less Cu in comparison with the «Pavel» meteorite. In the iron containing nickel of the «Pavel» meteorite an availability of Ag, Sm, Mo, Ce, etc., is established, while in the «Gumoschnik» meteorite Bi, Co, etc., are established. Such differences are observed in the chondrules of both meteorites (Table No 3). Thanks to the possibilities, which this method offers, we succeeded in obtaining information about each grain or separate chondrule. Furthermore, as Table 3 and 4 point out, we had the possibility



a



b

Fig. 2.—Region of the «Pavel» meteorite: a) Before the laser impulse; b) After the laser impulses.

TABLE N.° 2

Results of the photometrical spectral lines of Ni, Fe, Cr and Cu in iron containing Ni

Element	Ni		Fe		Cr		Cu	
	3114.8	3492.9	2413.3	2727.3	4254.3	2830.5	3247.5	3273.9
Wave-length of the spectral line/Å/								
1	18.4	26.0	101.1	127.5	4.5	6.8	45.3	7.5
2	16.5	32.8	97.0	128.0	4.6	—	90.5	7.5
3	8.4	26.1	98.8	127.0	10.0	6.1	43.0	5.8
4	30.7	23.7	99.8	116.7	7.4	7.5	68.0	51.0
5	54.3	49.0	107.0	138.0	4.5	5.8	64.8	28.9
6	82.0	69.5	101.1	119.4	2.8	—	79.7	67.1
7	60.5	50.0	106.6	129.1	2.5	—	46.1	16.5
8	60.0	46.2	101.6	120.1	15.6	30.0	48.0	27.0
9	73.8	55.7	101.5	124.3	6.0	—	47.0	35.0
10	18.6	29.0	97.5	127.8	5.1	—	47.7	28.1
11	19.5	26.3	110.9	125.9	8.5	—	46.5	40.9
12	41.0	47.5	104.0	134.4	8.8	6.1	65.8	46.4
13	19.3	26.5	104.8	126.9	9.3	11.8	41.6	24.7
14	20.5	27.8	103.3	122.8	3.4	2.3	38.3	18.6
15	9.6	29.2	103.4	121.5	5.3	6.5	50.0	35.8
16	14.3	19.8	99.3	122.7	5.8	2.2	62.3	25.5
17	57.0	40.7	82.9	107.9	—	—	5.6	17.8
18	51.5	40.2	84.0	101.9	24.4	11.0	5.0	16.1
19	60.2	47.5	100.3	118.2	—	—	6.5	27.5
20	64.4	48.3	90.0	116.0	5.8	4.0	6.0	22.5

NOTE: The data from n.° 1 up to n.° 16 refers to the «Pavel» meteorite and from n.° 17 up to n.° 20 the «Gumoschnik» meteorite.

to obtain data and even to characterize different parts of a single chondrule. There are local non-homogeneities in the composition of the different chondrules. This refers to the quantity of the separate elements, for instance Cu and Cr (object No 2, samples No 5 and 6), as well as to the qualitative representation of the separate elements in the different regions of the objects. Thus in the samples No 3 and 4 there is lithium, which cannot be found in the following two samples. The same refers to the content of silver. Analogical

reasoning can be made for each chondrule in the samples investigated.

The laser spectral analysis of meteorites, which was carried out, allows us to draw the following conclusions:

1. The use of laser in microspectral analyses is much more effective than other methods.

2. This method of investigation allows the analysing of pure micro-samples, which cannot be achieved otherwise.

TABLE N.° 3

Results of spectral analyses of chondrules

N.°	Obj-ect	CONTENTS OF ELEMENTS				
		Major	Mean	Minor	Trace	Slight trace
1	1	Ca, Fe, Mg, Si	Mn, Ti	Al, Na, Cr, Cu, Zn	Ag, Ni, Pb	Li, Pd
2	2 a	Ca, Fe, Mg, Si	Mn, Al, Cr, Cu	Na, Zn	Li	Pd
Total	1	Ca, Fe, Mg, Si	Mn, Al, Ti Cr, Cu	Al, Cr, Cu, Na Zn	Ag, Ni, Pb, Li	Li, Pd
3	2	Ca, Fe, Mg, Si, Ti	Al, Cr, Mn	Na, Cu, Zn	Ag, Ni, Pb, Li	Pd
4	2 a	Ca, Fe, Mg, Si, Ti	Al, Cr, Mn	Na, Cu, Zn	Ag, Ni, Pb, Li	Pd
5	2 b	Ca, Fe, Mg, Si, Ti	Al, Cu, Mn	Cr, Na, Zn	Ag, Ni, Pb	Pd
6	2 c	Ca, Fe, Mg, Si, Ti	Al, Cr, Mn	Cu, Na, Zn	Ni, Pb	Pd
Total	2	Ca, Fe, Mg, Si, Ti	Al, Cr, Cu, Mn	Cr, Cu, Na, Zn	Ag, Ni, Pb, Li	Pd
7	3	Ca, Fe, Mg, Si, Ti	Cr, Cu, Mn	Al, Na, Zn, Ni	Ag, Pb	Li, Pd
8	3 a	Ca, Fe, Mg, Si	Cu, Mn, Na, Zn	Al, Cr, Pb, Ti	Ag, Ni	Li, Pd
Total	3	Ca, Fe, Mg, Si, Ti	Cr, Cu, Mn Na, Zn	Ti, Na, Zn, Al Pb, Cr, Ni	Ni, Ag, Pb	Li, Pd
9	4	Ca, Fe, Mg, Si, Mn	Ti	Al, Cr	Sn, Na	Pb, Xe, J
10	5	Ca, Fe, Mg, Si, Mn	Ti	Al, Cr	Sn, Na	Pb, Xe, J
11	6	Ca, Fe, Mg, Si, Mn		Al, Cr, Ti	Sn, Na	Pb, Xe, J
12	6 a	Ca, Fe, Mg, Si, Mn		Al, Cr, Ti, Sn	Na	Pb, Xe, J
Total	6	Ca, Fe, Mg, Si, Mn	Ti	Al, Cr, Ti, Sn	Na, Sn	Pb, Xe, J
13	7	Ca, Fe, Mg, Si, Mn		Al, Cr, Ti, Sn	Na	Py, Ga, J, Jb
14	7 a	Ca, Fe, Mg, Si, Mn	Al, Cr, Ni, Sn, Ti, Li	Cu, Na	Mo	Py, Ga, J, Jb
15	7 b	Ca, Fe, Mg, Si, Mn	Al, Cr, Ti, Ni, Li, Sn	Cu, Li, Na	Mo	Py, Ga, J, Jb
Total	7	Ca, Fe, Mg, Si, Mn	Al, Cr, Ni Sn, Ti, Li	Ti, Li, Cu, Na Al, Cr, Sn	Mo, Na	Pb, Ga, J, Jb

NOTE: 1. Data from n.° 1 up to n.° 8 refers to the «Pavel» meteorite and from n.° 9 up to n.° 15 to the «Gumoschnik» meteorite.

2. The data from the same object, but another spectrum (new sample) are marked with the indices a, b, c.

3. The application of this method especially for the investigation of meteorites is particularly appropriate, because it permits the analysis of the differences in the composition of separate, with an outward identical appearance objects, and even

of the variations in the composition from one region to another in the same object, which can throw light upon the formation of meteorites and hence on problems related to the Solar System evolution.

TABLE N.º 4

Results of the photometrical spectral lines of Ni, Fe, Cr, Cu, Mg, Ca in chondrules

Element		Ni		Fe		Cr		Cu		Mg		Ca		
Wave-length	N.º	Object	3414.8	3492.9	2413.3	2727.3	4254.3	2830.5	3247.5	3273.9	2795	2852	3158	3968
1	1	trace	trace	74.7	71.8	13.0	23.5	16.8	12.3	131.3	136.5	54.5	171.5	
2	1 a	trace	trace	77.4	83.0	14.5	23.3	37.3	24.5	132.8	145.8	81.0	179.0	
3	2	—	—	96.7	98.9	12.5	19.0	12.1	10.3	117.5	149.8	55.0	169.0	
4	2 a	4.0	5.0	93.6	95.7	17.0	18.8	21.9	16.5	126.0	145.8	53.5	169.5	
5	2 b	—	—	78.3	78.6	20.5	21.9	38.0	30.0	149.5	159.4	50.5	176.0	
6	2 c	8.3	4.8	85.3	88.7	15.0	31.0	16.6	12.8	140.5	155.4	57.5	182.0	
7	3	13.6	17.0	94.6	102.1	11.0	14.2	32.3	20.8	127.0	143.7	48.1	196.0	
8	3 a	7.8	7.0	80.5	85.8	11.5	13.3	42.0	30.0	132.0	137.7	51.5	191.5	
9	4	—	—	61.6	69.9	28.5	17.5	—	6.4	124.9	125.6	37.1	150.8	
10	5	—	—	52.7	58.6	4.7	8.5	—	6.7	135.8	129.3	66.5	175.0	
11	6	—	—	41.4	50.0	3.8	trace	—	4.4	135.7	116.7	23.6	134.5	
12	6 a	—	—	48.3	62.0	3.2	6.0	—	6.8	129.9	123.3	47.2	162.8	
13	7	7.0	2.7	48.9	59.0	18.0	9.3	—	5.7	133.5	114.6	61.9	177.3	
14	7 a	41.0	17.5	95.1	112.5	40.7	43.0	15.3	31.5	100.5	101.1	99.7	192.4	

NOTE: The data from n.º 1 up to n.º 8 refers to the «Pavel» meteorite and n.º 9 up to n.º 15—the «Gumoschnik» meteorite.

REFERENCES

- BERNDT, M.; KRAUSE, H.; MOENKE-BLANKENBURG, L., and MOENKE, H.: *Mikroemissionspektalanalyse mit Zeiss-Festkörperlaser*, «Jenaer b.», 1, 45, 1965.
- BONCHEV, G.: *Meteoritat ot Gumoschnik, Troyansko «Periodichno spisanie»*, kn., XXI, Sofia, 1910.
- DIMOV, D. I.: *Morfologiya i veshtestveniy sostav meteorita "Gumoschnik"*, Troyansko. Sb. «Meteoritica», Moskva, 1969.
- MOENKE, H., MOENKE-BLANKENBURG, L.: *Einführung in die Laser Mikroemissionspektalanalyse*, «Akademische Verlagsgesellschaft», Leipzig, 1966 und 1968.
- ROSAN, R. C.; HEALY, M. K. and McNARY, W. F.: *Spectroscopic Ultramicroanalysis with a Laser*, «Science» (Washington), 142, 236, 1963.

Microspectrochemical analysis of minerals with a neodymium laser

by L. GEORGIEVA and A. PETRAKIEV

RESUMEN

En el trabajo han sido examinados algunas nuevas direcciones al efectuar laser microspectral análisis de minerales, así como: aplicación del campo magnético exteno, uso de espectras desplegadas de tiempo y modos especiales de elaboración de las placas espectrales que aseguran el aumento de la sensibilidad de los análisis microspectrales de minerales.

SUMMARY

In the work are examined several new directions when laser microspectral analysis of minerals was carried out: application of an external magnetic field, utilization of time resolving spectroscopy and a special way of working over the spectroscopy plates that provide the rise of the sensitivity of the microspectral analysis in minerals.

INTRODUCTION

The microspectral analysis with laser (or as it has been excepted to be called «laser microprobe») of minerals carried out by Maxwell (1), Berndt and Moenke (2), Snetsinger and Kiel (3). This method has several important peculiarities. The fact that the processes of evaporation and excitation are time and space separated is specially important. We have double stage process: evaporation of the sample with laser beam and synchronized excitation in the analytic gap of impuls discharge. Due to that faction processe of evaporation are absend. At the short time action of the laser's radiation usuelly all elements evaporate earely at the some time at laser microprobe. In reality a direct contact with the sample is not necessary. In this way the electrical conductivity of the sample has no meaning as a difference from the ordinary spectral analysis.

Without examining the results in the Maxwell, Berndt, Moenke, Snetsinger and Kiel's works and others we shall refer to some new moments and directions worked out when laser microspectral analysis of mineral is carried ont. These directions are the following:

1. Utilization of special methods of the treating of spectral plates assuring high sencitivity and contrast of the photo emulsions.

2. Carried out in the external magnetic field.

3. Using of time resolving spectroscopy tec-nics when local spectral analysis of minerals takes plase.

4. Using metal standards with high homogeneity and creating secondary standards by comparing result of spectral analysis with the results of the electron microprobe.

We shall give brief results of our investigation in the mentioned directions.

2. EQUIPMENT AND OPERATION

In our investigation a LMA-I microspectral analyser and Q-24 quartz spectrograph or diffraction spectrograph PGS-2 Carl-Zeiss-Jena was utilized (fig. 1). Microspectrochemical analysis with this neodimium laser involves the evaporation of very small volumes of the sample by means of focused laser beam with a 1060 nm wave length and in addition excitation of the vaporized substance with the help of an impulse discharge.

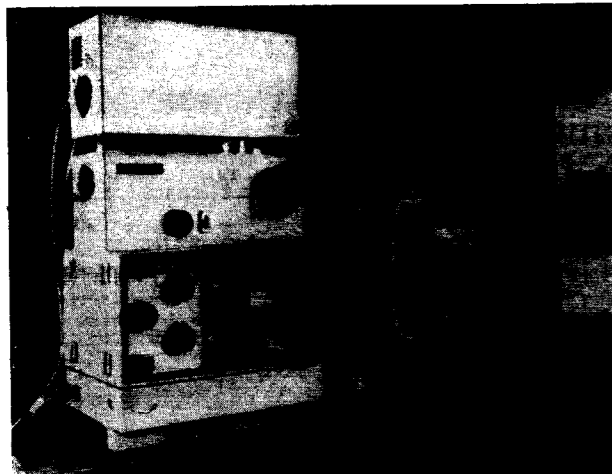


Fig. 1.—Outside look of laser microspectral analyser LMA-1 and spectrograph PGS-2, «Carl-Zeiss», Jena.

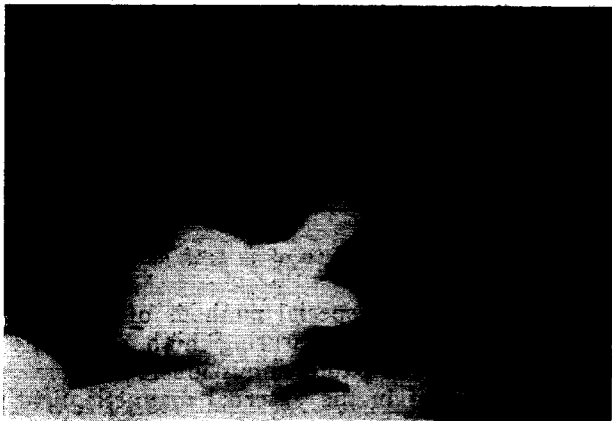


Fig. 2.—Impulse discharge excitation of laser vaporized material of the sample.

In the interaction of laser radiation with the substance of the sample microplasma is obtained that enters the of electrode gap and an impuls discharge begins. Those two processes have been photographed on fig. 2. The obtained crater from the laser shoot has round or elliptical form that depends on the sample. In some cases, for example in crater of a galena, it is connected with crystalloid structure.

3. RESULTS AND DISCUSION

1. Carrying out the laser local spectral analysis with single impulses has some advantages. At a comparatively low background high sensitivity of the analysis can be produced if the laser beam

has evaporated sufficient quantity of the given substance and if the that are used photo plates have high sensitivity and contrast. Generally the contrast and the sensitivity are not enough high at the photo plates used most oftenly for spectral analysis. The treating of the spectral photo plates with phenidone-hydroquinone developer permitted to increase considerably the sensitivity and contrast of the latter. Some data on this developer and some results of the work with it when treating spectral photo plates Blau-hart (ORWO) are given in Table 1 and 2 on fig. 3. At the upper

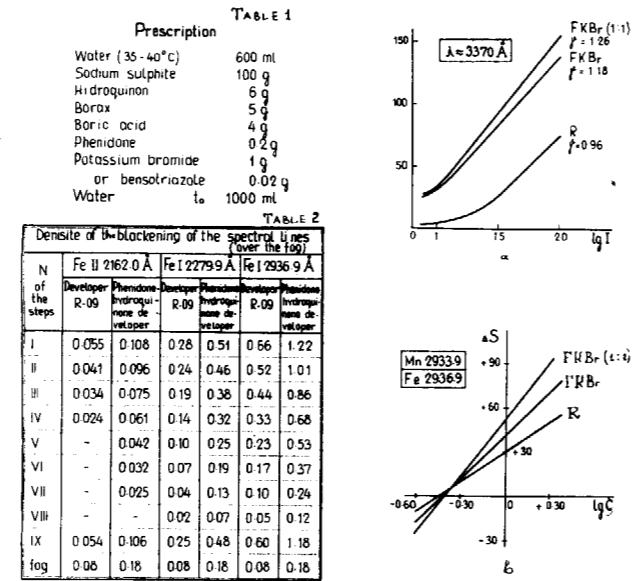


Fig. 3.—Some results of utilization of phenidone hydroquinone developer in carried out of laser spectral analysis: Table I. Prescription of the utilization phenidone hydroquinone developer; Table II. Density of the blackening of some spectral lines (over the fog) for different developers; a. Blackening curves for different developers; b. Concentration calibration curves for different developers: R, ordinary ROg (ORWO); FKBr, phenidone with KBr (non-diluted); FKBr (1:1), phenidone with KBr (diluted).

left corner of the figure the prescription of the developer is given. Substituting KBr with bensotriazole permitted to receive a strong decrease of the fog without decreasing the received density of blackening of spectral lines. On the table 2 the receive densities of blackening of several spectral lines are shown that have been photographed through nine step-filter. We can see when treating plates in phenidone developer the appearance of some new lines and the several times intensification of some others. The increase of the fog and the granular is comparatively little. On the

same figure shown some blackening curves and concentration and calibration curves when treating the plates in the ordinary developer (RO9-ORWO) and such of phenidone soluble and non soluble. The slope of the curves and the contrast are strongly increased.

2. When carrying out a spectral analysis with laser microprobe in a magnetic field we used the diagramme chowd on fig. 4. Spectral analysis in

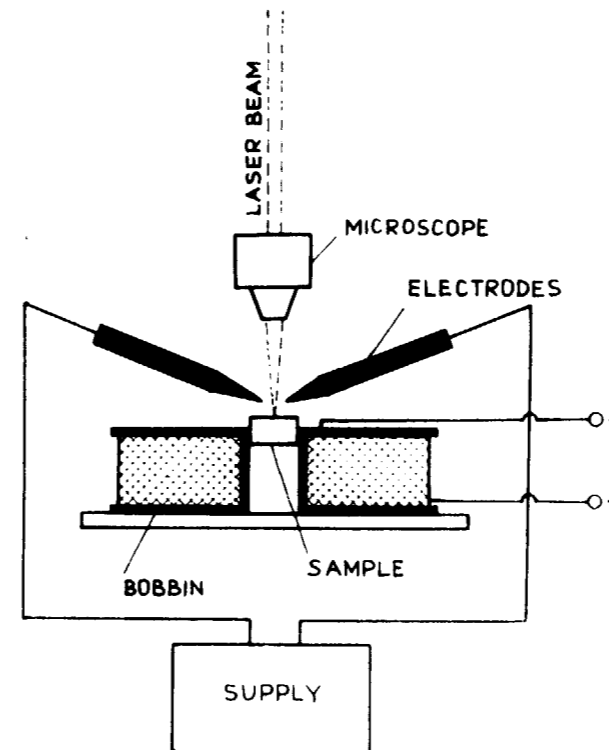


Fig. 4.—Schematic diagram of the carrying out a laser microspectral analysis in magnetic field.

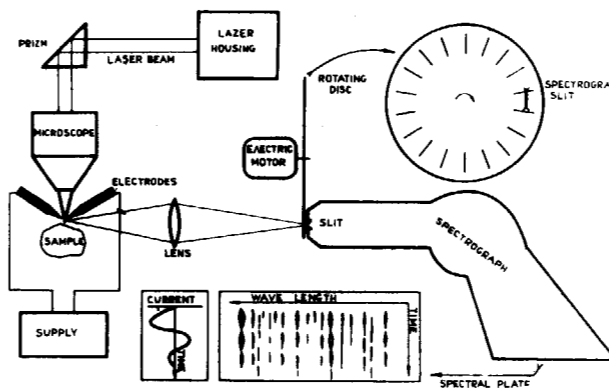


Fig. 5.—Factor of magnetic intensification as a function of a coil current intensity.

direct currant arc in a magnetic field have been made by some authers (5-9), of a special interest are those made by prof. Vucanocič's group (6-8). We were the first one to observe a con-

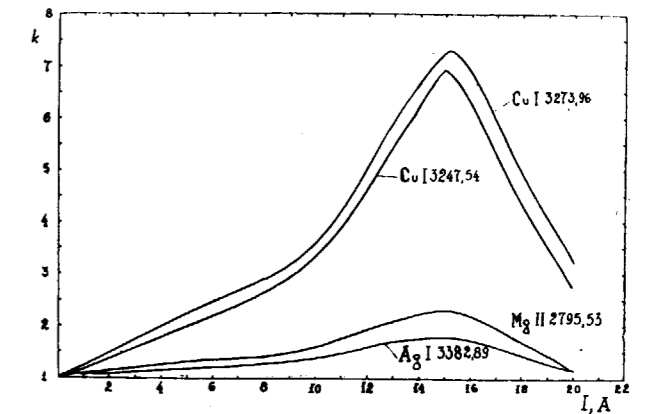


Fig. 6.—Principle experimental setup for receiving time-resolved spectra.

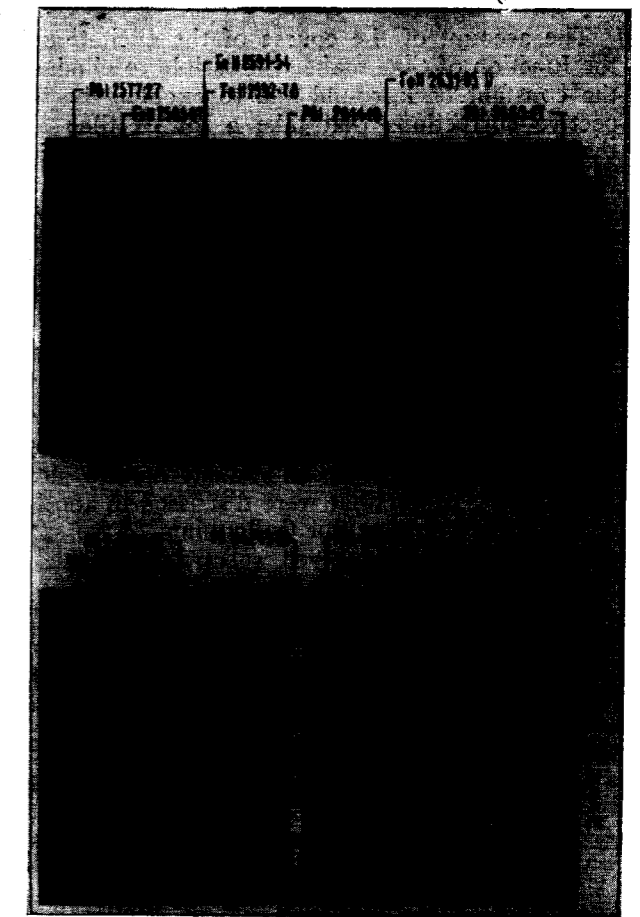


Fig. 7.—Spectrogrammes of time resolved spectra of galena.

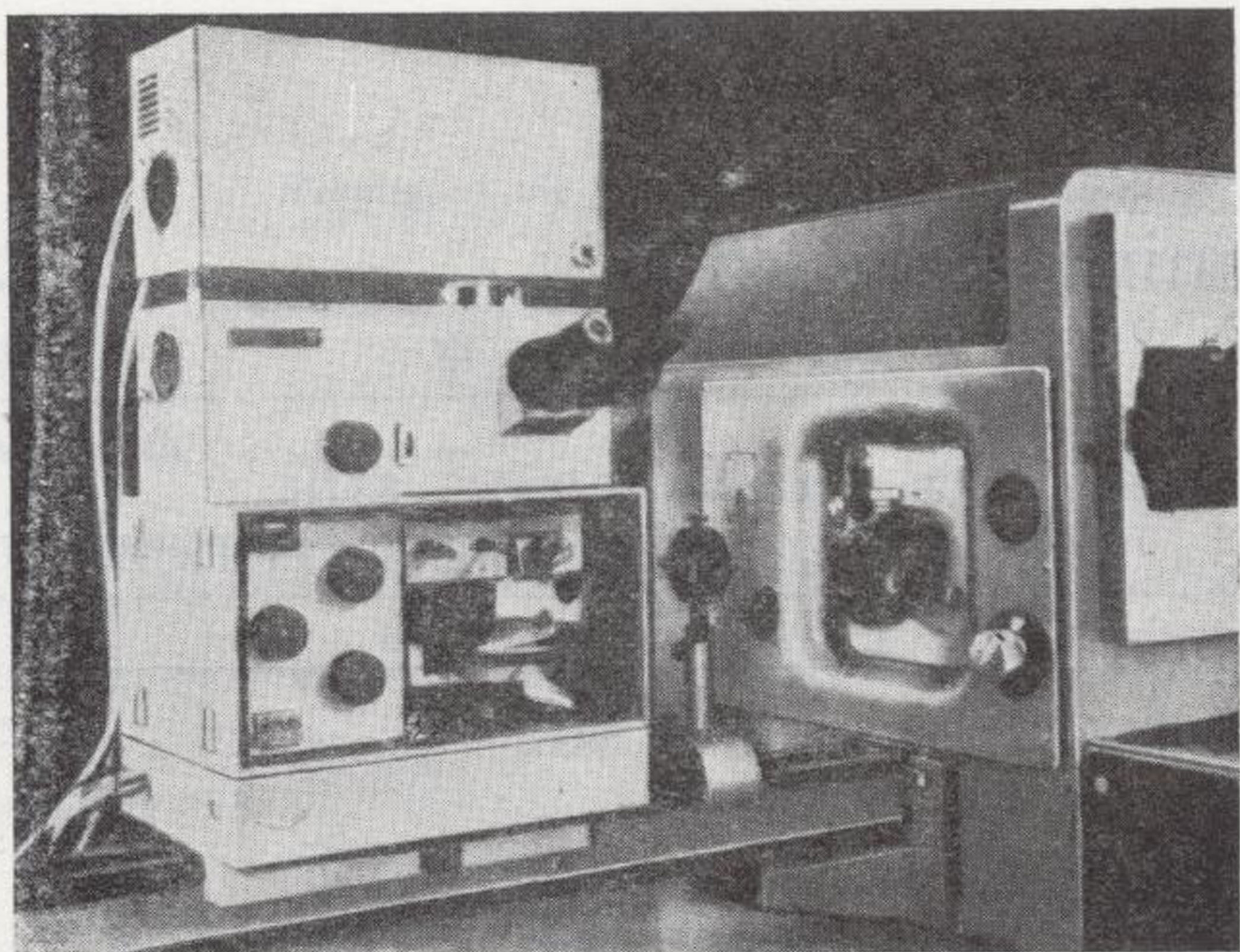


Fig. 1.—Outside look of laser microspectral analyser LMA-1 and spectrograph PGS-2, «Carl-Zeiss», Jena.

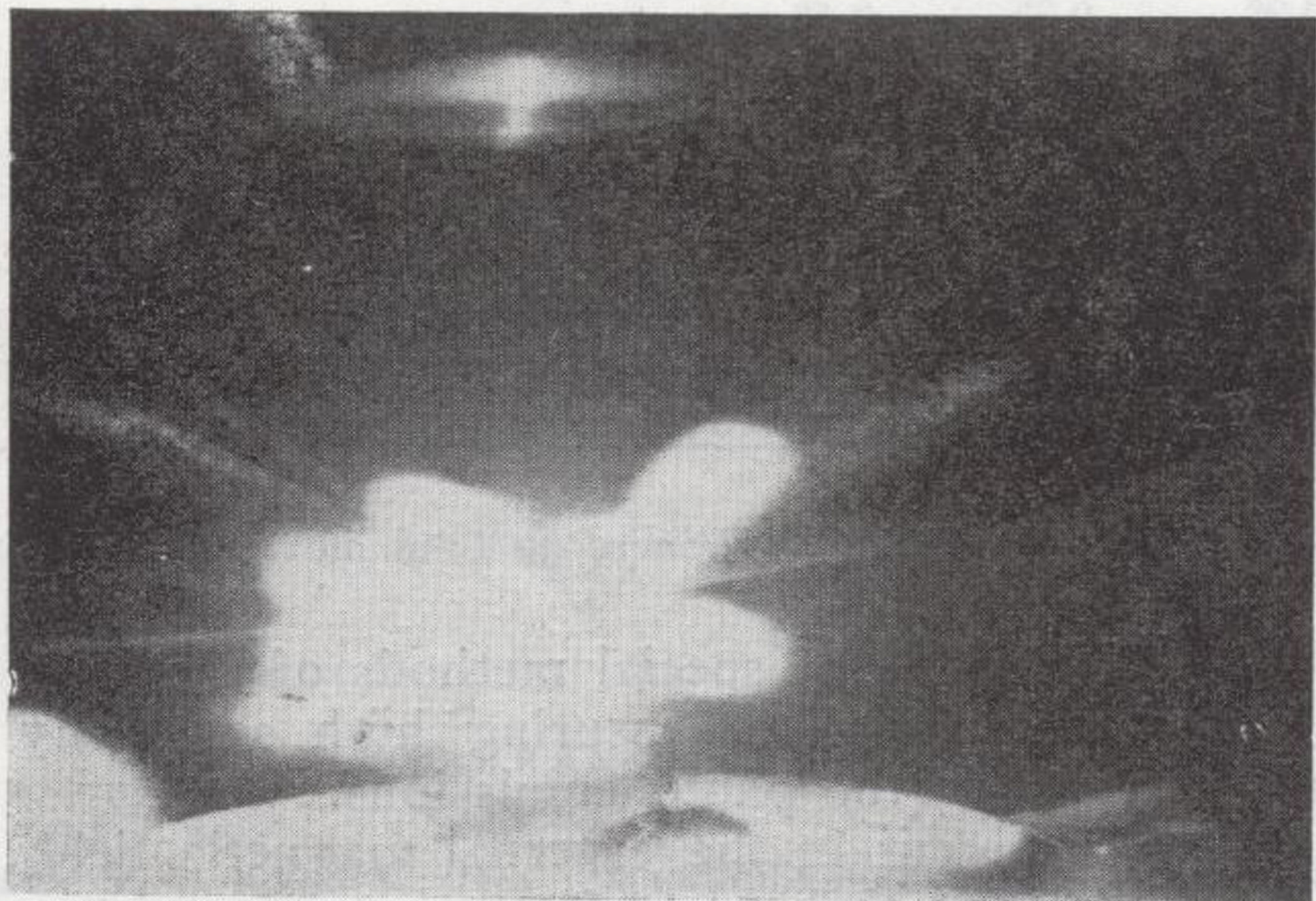


Fig. 2.—Impulse discharge excitation of laser vaporized material of the sample.

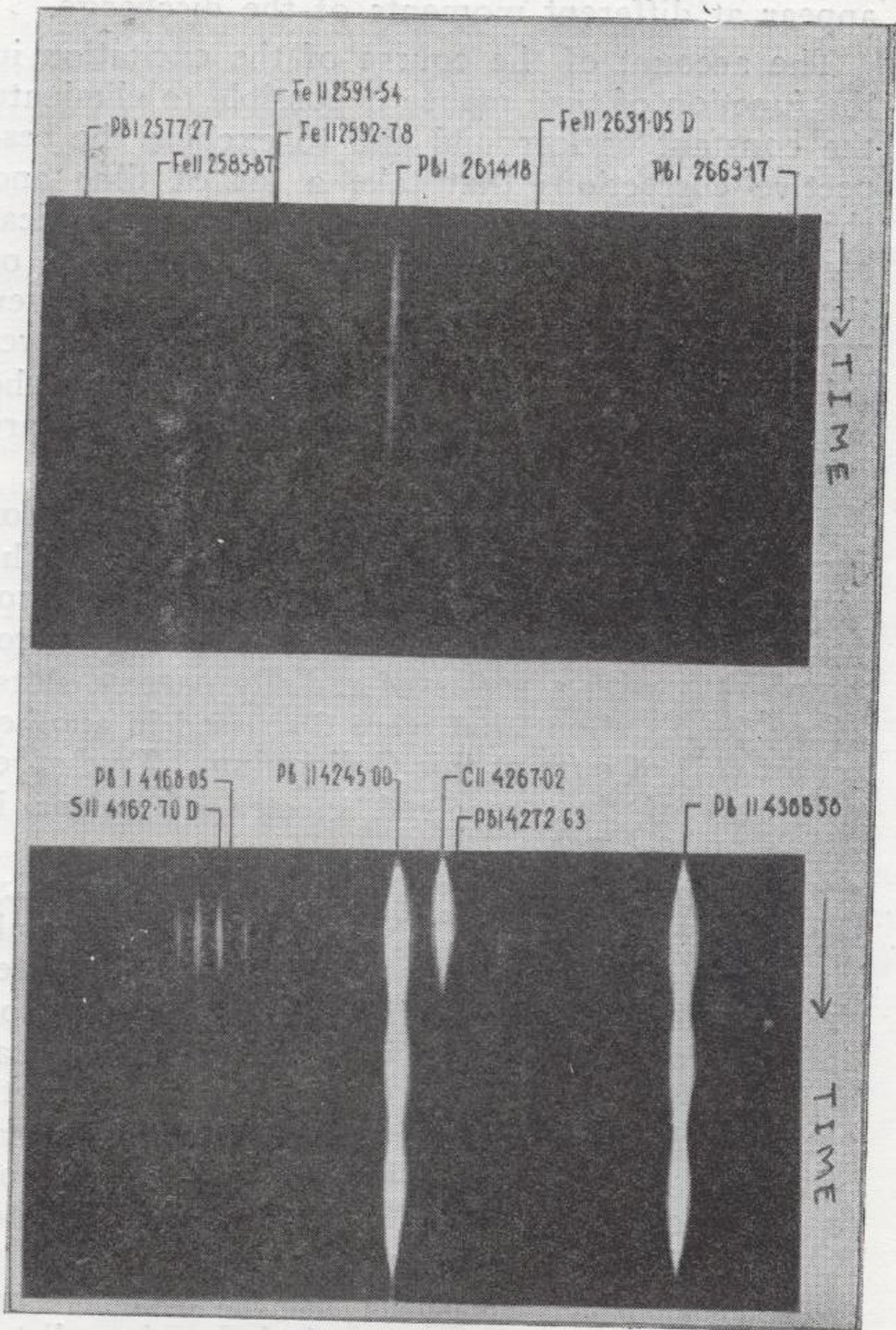


Fig. 7.—Spectrogrammes of time resolved spectra of galena.

siderable intensification of the spectral lines at laser microspectral analysis in a magnetic field (10-11). At the analysis of copper and silver in galena the factor of magnetic intensification (k) vary from 2 to 7 times. This factor of intensification depends on the intensity of the magnetic field (fig. 5) (10-11). On this figure over the ordinates the factor of intensification is marked, on the abscissae axes—the current intensity of the coil is marked. The coil-current intensity is proportional to the intensity of the magnetic field. In this way it becomes possible to detect many weak traces of mixtures which without a magnetic field do not appear.

3. In some cases in the analysis of minerals it proved to be useful to use time resolved spectra. This gives the possibility of choosing such moments from the discharge at which the signal/background ratio is most favorable. Use of the time resolving spectra permits one to resolve arc and spark spectral lines or separated mixed spectral lines from some impending ones with different excitation potentials. Due to the latter, those lines appear at different moments of the discharge.

The account of the course of the excitation in the function of time makes it possible to eliminate the constant background and to exclude the respective corrections that take a lot of time and that introduce additional errors in the analytical results. Besides, the appearance of the bands of the molecule spectra of cyanic molecule at given moments of the excitation allows to use several sensitive spectral lines of the elements in the wave length region that in normal conditions are not to be used.

In fig. 6 the principal experimental set up for receiving time resolving spectra is shown. The time resolving takes place with the help of a rotating disc in front of the slit of the spectrograph (12) with a series of radially narrow slots. More details about that were discussed in another report (13) of ours at this Colloquium. Two spectrograms of time resolved spectra of galena is shown on fig. 7.

4. Quantitative spectral analysis of some mixture elements (As, Al, Cu, Fe, Cr) in minerals was made by using metal standards. No matter the big differences in the general composition and the conditions of excitation, the results that had been received were good.—Parallel investigation and comparisons on the results of the analysis of some mixtures were made with electron probe microanalyzer «Hitachi» (Japan) Model XMA-5. The obtained results concerning the obtained results concerning the qualitative composition of some mixtures and their micro-distribution in galena sample out the length of 11 mm

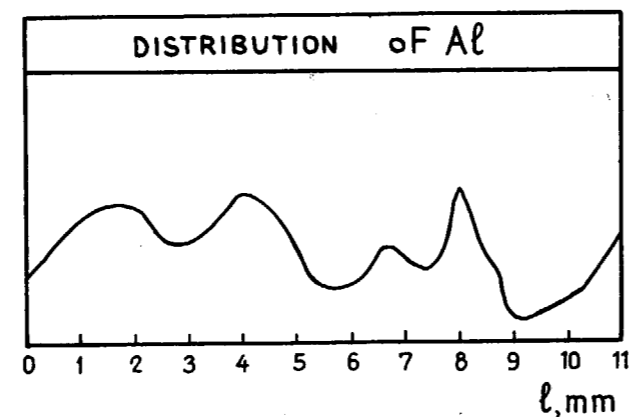
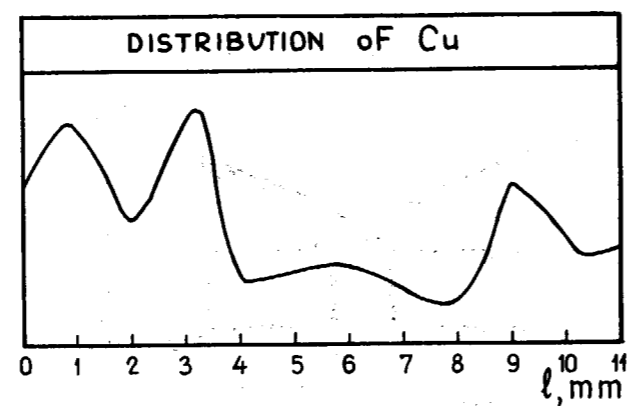
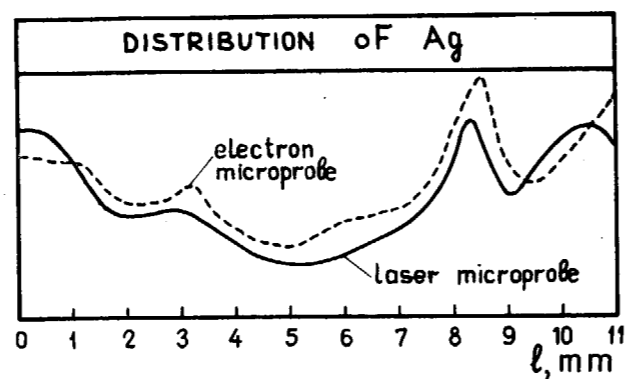


Fig. 8.—Micro-distribution of Ag, Cu and Al in galena.

are shown of fig. 8. The results from the two methods approach one another.

In the analyses of the galena a $\pm 8\%$ reproducibility of the analysis, a 7.2 coefficient of variation and a $\pm 0.07\%$ standard deviation was established.

CONCLUSION

Carried out a laser microspectral analysis with in an external magnetic field, with use of time resolving spectroscopy techniques, using phenidone developer, permitting the receipt of high sensitivity and reproducibility of the laser microspectral analysis of minerals.

REFERENCES

- (1) MAXWELL, J. A.: «Can. Mineral», 7, pp. 727-737, 1963.
- (2) BERNDT, M., KRAUSE, H., MOENKE-BLANKENBURG, L. and MOENKE, H.: «Jenaer Jahrb», pp. 45-57, 1965.
- (3) SNETSINGER, K. G. and KELL, K.: «The American Mineralogist», V, 52, pp. 1842-1854, 1967.
- (4) PETRAKIEV, A. and DIMITROV, G.: «Comptes rendus de L'Academie Bulgare des Sciences», 21, no. 9, p. 853, 1968.
- (5) BEL'AEV, YU. A., VAINSHTEIN, E. E. and KOROLEV, V. V.: «J. A. Ch.», 14, p. 147, 1969.
- (6) VUKOINOVIC, V., KONJEVIC, N. and VUKANOVIC, D.: «Proceedings of XII CSI, Exeter», p. 193, 1965.
- (7) — — — — «Z. Anal. Chem.», 225, p. 137, 1967.
- (8) — — — — «Proceedings of the XIV CSI Debrecen», p. 525, 1967.
- (9) PETRAKIEV, A., MILANOVA, R. and GEORGIEVA, L.: «Comptes rendus de L'Academie Bulgare des Sciences», 21, no. 10, p. 1025, 1968.
- (10) GEORGIEVA, L., PETRAKIEV, A., DIMITROV, G. and IVANOVA, A.: «Proceeding of III Bulgarian Conference on Spectroscopy, Varna», 1968, Izvestia BAN, 1969 (in press).
- (11) PETRAKIEV, A., GEORGIEVA, L. and DIMITROV, G.: «Spectroscopy Letters», 5, 1969 (in press).
- (12) — — — — «Comptes rendus de L'Academie Bulgare des Sciences 19, p. 361, 1966.
- (13) — — — — and DIMITROV, G.: Report of XV CSI Madrid, 1969; «Laser Spectral Analysis by the Application of Time Resolving Spectra».

Influencia de determinadas sustancias en el análisis espectroquímico de boro, en agua

por F. BURRIEL MARTI (*) y C. ALVAREZ HERRERO (*)

RESUMEN

Se estudia el «efecto matriz» que determinados compuestos de litio, berilio, sodio, potasio, cobalto, fluor, cloro, etcétera, ejercen sobre la intensidad de las líneas espectrales del B: 2.496,80 Å y 2.497,72 Å, con vistas a conseguir un mayor grado de exactitud y precisión, sin necesidad de aplicar la concentración previa, para evitar posibles contaminaciones.

Seleccionado el compuesto más adecuado, se emplea como patrón interno en la determinación de B en aguas minero-medicinales españolas.

INTRODUCCIÓN

En esta comunicación estamos interesados en dar un método para la determinación del contenido de boro en aguas minero-medicinales españolas, por vía espectroquímica.

Teniendo en cuenta que el boro es un elemento traza en este tipo de materiales y que por tanto sus concentraciones están a veces por debajo de la sensibilidad del espectrógrafo para este elemento, se ha realizado previamente un estudio de la influencia que determinadas sustancias puedan ejercer en la excitación de las líneas espectrales del espectrograma correspondiente al boro.

Aplicamos la técnica espectroquímica por la ventaja que tiene, dada su gran sensibilidad y exactitud, unida a un menor riesgo de contaminación y pérdidas mecánicas ocurridas durante la técnica operatoria. La solución de este problema por vía química, resulta bastante laboriosa cuando se trata de analizar cuantitativamente pequeñas cantidades de dicho elemento, y en la mayoría de los casos se requiere la separación previa del boro de determinados elementos que pueden interferir con él. Es, pues, necesario aplicar antes de su valoración, algunas de las siguientes técnicas para conseguir su separación: resinas cambiadoras de aniones, precipitación, extracción, destilación, cromatografía

sobre papel y procesos electrolíticos, etc. Entre todos estos métodos, han sido aplicados de un modo más general la destilación del ácido bórico como su éster metílico, y el cambio iónico. No obstante, la técnica de destilación del metilborato es extraordinariamente larga y da errores por defecto. El empleo de resinas de cambio para la separación de boro ha sido confinada para la separación de boro de los elementos catiónicos que pueden interferir con él, reteniendo éstos en una resina cambiadora de cationes fuertemente ácida, mientras el ácido bórico y otros aniones pasan con el eluyente. Sin embargo, estos procedimientos no son aplicables a muestras que contienen concentraciones razonables de interferencias aniónicas, si éstas son de naturaleza buffer o complejantes. De la misma forma, los cationes que constituyen complejos aniónicos tampoco pueden ser separados mediante las resinas cambiadoras de cationes, e interfieren en el proceso.

En definitiva, se considera como uno de los métodos más adecuados para este propósito el análisis espectroquímico de emisión, mediante excitación con arco de corriente continua, y sin necesidad de la concentración previa de las muestras. Para evitar este último proceso y conseguir que el método que apliquemos sea lo suficientemente sensible para determinar pequeñas concentraciones de boro, es por lo que se realiza un estudio de selección de patrón interno adecuado para obtener un grado de precisión y exactitud aceptables. Es por esto, por lo que estudia el «efecto matriz» que

determinados compuestos de litio, berilio, sodio, potasio, cobalto, fluor, cloro y cobre, ejercen sobre la intensidad de las líneas espectrales del B: 2.496,80 Å y 2.497,72 Å. Seleccionando el compuesto más adecuado, se emplea como patrón interno en la determinación de este elemento en aguas minero-medicinales españolas.

También se han obtenido las curvas de «volatilización selectiva» o «destilación fraccionaria» de la línea de boro, 2.497,72 Å, excitada respectivamente con óxido de cobalto, óxido de cobre y sulfato de litio.

Finalmente, se estudia la concentración mínima de óxido de cobalto, en un caso, y de óxido de cobre en otro, que produciendo la máxima excitación, en las líneas de boro, sea, no obstante prácticamente nulo su efecto de dilución sobre la muestra.

En la realización de este estudio, se dispone de siete muestras de agua, de diferentes manantiales españoles.

PARTE EXPERIMENTAL

(A-1)

Se hace un estudio selectivo previo de la sustancia más adecuada para emplearla como patrón interno en el análisis espectroquímico de boro. Las sustancias que se emplean, y el criterio que se ha seguido para su elección, es el siguiente: El potencial de ionización del boro es 8,28 voltios. Sus dos líneas de más sensibilidad son: 2.496,80 Å y 2.497,72 Å, siendo 4,90 voltios el de la primera y 4,96 voltios el de la segunda.

De acuerdo con estos datos, se han elegido otros elementos cuyos potenciales de ionización y de excitación fueran los más similares a los del boro. Por otra parte, también hemos considerado, en lo posible, que en los espectrogramas correspondientes a cada uno de estos elementos, figurasen líneas próximas a las de boro indicadas.

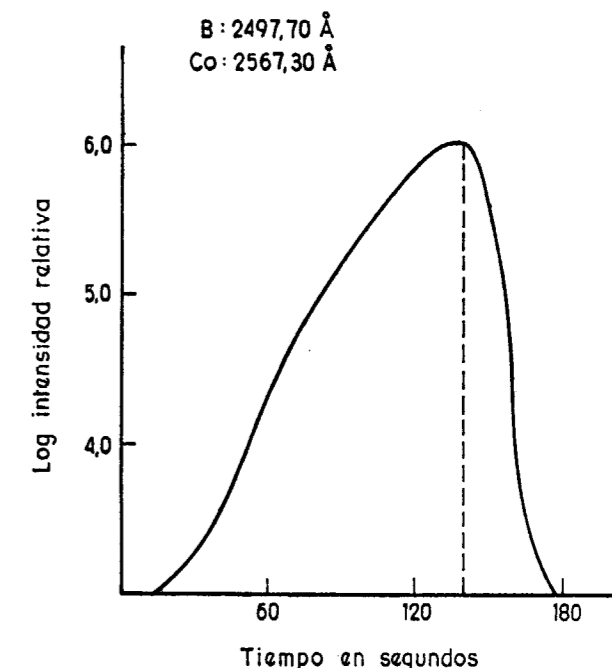
Refiriéndonos a los potenciales de excitación, los valores correspondientes a las líneas de litio 6.103,64 Å, 4.602,86 Å y 3.232,61 Å, son respectivamente: 3,86 voltios, 4,52 voltios y 3,82 voltios algo inferiores a los de las líneas de boro. El potencial de ionización de Li es 5,37 voltios, bastante inferior al de boro, lógicamente.

Los potenciales de excitación de las líneas 2.348,61 Å, 3.130,42 Å y 3.130,07 Å de berilio son respectivamente 5,40 voltios, 3,94 voltios y 3,94 voltios también, bastante similares, pues, a los de las líneas de boro. El potencial de ionización de este elemento es 1,00 voltio superior al de boro.

Los potenciales de excitación de las líneas

3.302,98 Å y 3.302,32 Å de sodio son iguales para las dos y su valor es 3,74 voltios, inferior en más de una unidad respecto de los potenciales de excitación de las líneas de boro. El potencial de ionización correspondiente al sodio es, lógicamente, muy inferior al del boro, 5,12 voltios.

I
CURVA DE VOLATILIZACION
SELECTIVA DEL $B_2O_3 + OCo$



Los potenciales de excitación de las líneas 4.047,20 Å y 4.044,14 Å de potasio son para ambas 3,05 voltios, bastante inferiores a los de las líneas de boro, siendo también muy bajo el potencial de ionización del potasio respecto del de boro, 4,32 voltios.

Los potenciales de excitación de las líneas 3.453,50 Å, 3.405,12 Å y 2.567,30 Å de cobalto, son respectivamente 4,00 voltios, 4,05 voltios y 5,00 voltios, ligeramente inferiores, excepto la última, que es prácticamente igual a los de las líneas de boro. El potencial de ionización de este elemento es prácticamente igual al de boro, 8,50 voltios.

Finalmente, el potencial de excitación de las líneas 3.273,96 Å y 3.247,54 Å de cobre es 3,77 voltios y 3,80 voltios respectivamente, algo más de una unidad inferior, a los correspondientes a los de las líneas de boro. El potencial de ionización del Cu es, no obstante, bastante similar al del boro, 7,68 voltios.

(*) Sección de Espectroanálisis del Departamento de Química Analítica del C. S. I. C. (Madrid).

De todo esto se deduce que si bien los potenciales de excitación, de las líneas indicadas de litio, sodio y potasio, son ligeramente inferiores a las correspondientes a las líneas de boro, sus potenciales de ionización son extraordinariamente más bajos que el de boro. Por otra parte, las líneas analíticas últimas seleccionadas, de estos elementos alcalinos, están bastante alejadas de las dos líneas de boro. Respecto de estos elementos, lo que se ha estudiado es la influencia posible sobre las líneas de boro, en el sentido de conseguir su excitación, de los compuestos: ClNa, ClK, la mezcla a partes iguales de ambas, FNa y SO_4Li_2 .

Entre los potenciales de excitación de las líneas seleccionadas del berilio, cobalto y cobre, algunos son inferiores a los del boro y otros prácticamente iguales. De los potenciales de ionización correspondientes a estos tres elementos, el del berilio es algo elevado respecto al del boro, el de cobre ligeramente inferior, y el más similar es el correspondiente al cobalto (potencial de ionización del boro, 8,28 voltios y potencial de ionización del cobalto, 8,50 voltios). De estos tres elementos últimamente citados, el berilio y el cobalto tienen líneas analíticas muy próximas a las del boro, precisamente aquellas cuyo potencial de excitación es muy semejante al que corresponde a las líneas de este elemento.

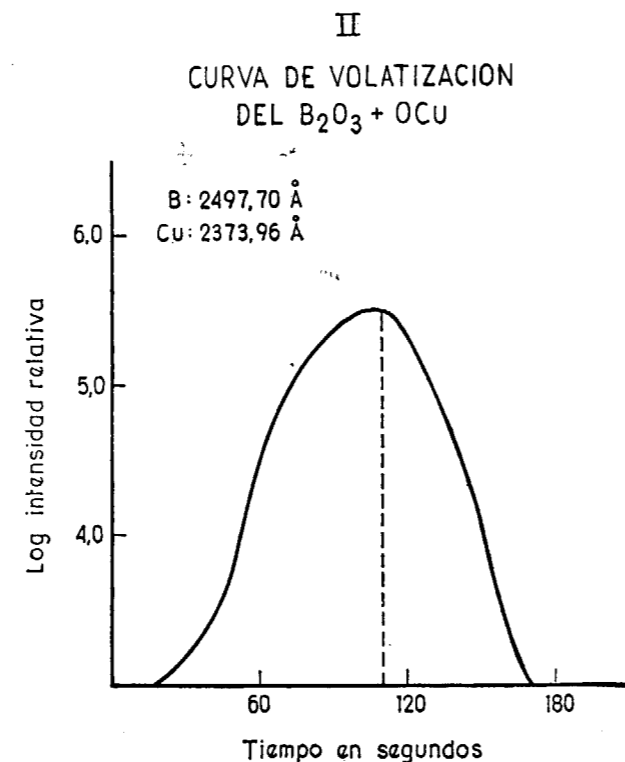
En definitiva, según este razonamiento, desde el punto de vista teórico, el comportamiento más similar con el boro, espectroquímicamente hablando, lo presentan el berilio y cobalto, particularmente este último.

Experimentalmente, se han comprobado estas conclusiones, mezclando cantidades iguales de boro, al estado de B_2O_3 , con pesos idénticos de litio, berilio, sodio, potasio, cobalto y cobre, en forma de SO_4Li_2 de Schering, OBe de Fluka, ClNa de Merck, ClK de Merck, OCo de Merck, OCu de Merck y FNa de Merck. La finalidad ha sido conocer la influencia que sobre las líneas de boro ejercen respectivamente litio, berilio, sodio, potasio, cobalto, cobre, fluor, cloro y la mezcla cloruro sódico más cloruro potásico.

Previamente al análisis espectroquímico, se ha comprobado que todas estas sustancias están exentas de boro.

Los compuestos empleados que ejercen una acción de excitación más eficaz sobre el boro en nuestras condiciones de trabajo, son principalmente el óxido de cobalto y el óxido de cobre. La influencia del ClK, ClNa y de la mezcla de ambos, es prácticamente nula. El orden de los compuestos que influyen en la excitación de las líneas del boro, es el siguiente: OCo, OCu, SO_4Li_2 , FNa, OBe, ClK, ClNa (ClK + ClNa). Se ha repetido este estudio con cantidades cada vez

menores de las sustancias citadas, y los resultados obtenidos son iguales a los arriba señalados, excepción hecha del OCo, cuya concentración óptima como patrón interno es del 0,1 por 100. Para que la concentración de boro en las mezclas con las sustancias citadas y cuando este elemento al esta-



do de B_2O_3 , se excita solo, fuera de la misma, se ha mezclado con cantidades equivalentes de gelatina a aquellas empleadas en los compuestos citados.

(A-2)

A continuación se resumen brevemente, las condiciones experimentales de trabajo:

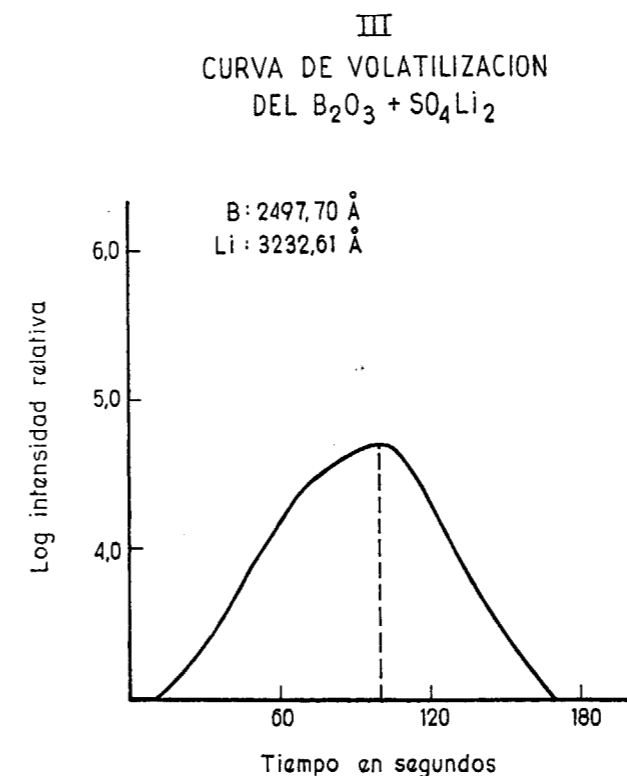
Se emplea espectrógrafo Hilger E-478, de gran dispersión y óptica de cuarzo. Los electrodos utilizados son de cobre electrolítico, espectroquímicamente puro.

En todos los casos el tiempo de exposición ha sido de ciento ochenta segundos. La zona espectral de trabajo, está comprendida entre 2.260 Å y 3.000 Å.

La excitación se realiza mediante arco de corriente continua en las condiciones eléctricas siguientes: sesenta segundos a 3 amperios, sesenta segundos a 5 amperios, y 60 segundos a 7 amperios. Los voltios respectivos son 250, 240, y 230 aproximadamente.

(A-3)

Se han obtenido las curvas de «destilación fraccionaria» o «volatilización selectiva» de la línea de boro, 2.497,72 Å, tanto cuando la excitación se hace con OCo, como con OCu, y en el caso de emplear SO_4Li_2 .



No contando con antecedentes bibliográficos sobre el problema referente al tiempo de exposición e intensidad de corriente que debe aplicarse a este tipo de muestras, se han realizado numerosas experiencias encaminadas a seleccionar las mejores condiciones de trabajo, para conseguir un quemado total de la muestra contenida en el electrodo soporte, así como la excitación de todos sus elementos, particularmente de aquellos que influyen en aumentar el ennegrecimiento de las líneas de boro.

Teniendo en cuenta que son muy distintas las volatilidades de unos elementos respecto de otro, es preciso someter la mezcla a un conjunto selectivo de intensidades de corriente y paralelamente, de voltajes. En este sentido se ha llegado a la conclusión de que para el registro de cada espectrograma, es necesario un tiempo total de ciento ochenta segundos, período que se divide en tres grupos de sesenta segundos, durante los cuales a

la muestra se somete sucesivamente a 3, 5 y 7 amperios, 250, 240 y 230 voltios, aproximadamente, como se indicó.

Para llegar a estos resultados se han tomado diferentes registros de una misma muestra, con exposiciones sucesivas de treinta segundos a 3 amperios y 250 voltios (en dos registros idénticos), treinta segundos a 5 amperios y 240 voltios (en dos registros idénticos), y treinta segundos a 7 amperios y 230 voltios (en dos registros idénticos) (figuras I, II y III).

Según estas curvas de volatilización, los máximos respectivos corresponden a ciento cuarenta, ciento diez y cien segundos. Concediendo un margen de error, se trabaja en todos los casos con un tiempo de exposición de ciento ochenta segundos.

(A-4)

Para el análisis cuantitativo del contenido en boro en los residuos de aguas minero-medicinales, se mezclan cada uno de éstos con un 0,1 por 100 de OCo.

Se preparan seis patrones espectrales conteniendo 10^3 , $5 \cdot 10^2$ y 10^2 ppm. de boro. Se parte de B_2O_3 y se emplea como patrón interno OCo al 0,1 por 100. Como base diluyente se ha empleado OCu que contribuye también muy eficazmente a la excitación de las líneas de boro. La línea de Co estudiada es la 2.567,30 Å. Las gráficas de trabajo figuran a continuación.

Los resultados obtenidos en el análisis semicuantitativo de las muestras figuran en la Tabla I.

Los valores correspondientes al B de las tres muestras que lo contienen, en ppm. son: 0,09, 0,15 y 0,40.

GRAFICA DE TRABAJO DEL BORO
Líneas: 2496,80 Å (1) y 2497,72 Å (2) de B
2567,30 Å de Co

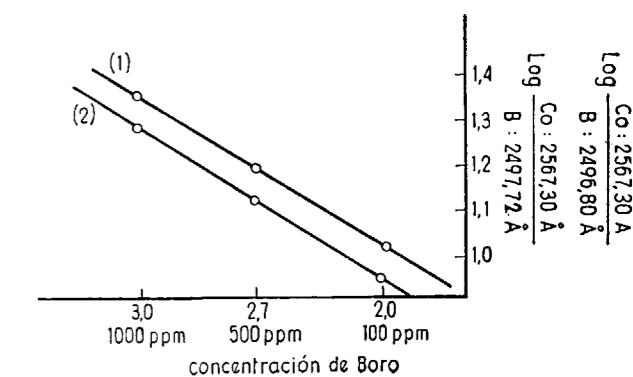


TABLA I

Resultados del análisis espectroquímico cualitativo de los residuos de las muestras de agua

MUESTRAS	MACROCONSTITUYENTES	MICROCONSTITUYENTES	MICROCONSTITUYENTES aún de menor concentración :
I	Na, Ca, K, Sr	Mg, Cr, Al	Cu, Si, B, Fe, Li
II	Na, Mg, Ca, K, Sr	Si, Cu	Li, Mn, Fe, Al
III	Na, Mg, Ca, Mn, Sr, Fe, K	Al, Si	Li, Cu, B
IV	Mg, Ca	Na, Sr, Si	Cu, Al, K, Li, Fe
V	Na, Mg, Ca, K, Si	Sr, Mn, Al	Li, Fe
VI	Na, Mg, Ca, K, Sr, Si	Mn, Fe, Cu	Al
VII	Na, Mg, Ca, K, Sr	Si	Ti, V, Mo, Cu, Al, Fe, Li, Mn, B

CONCLUSIONES

1) Como consecuencia del estudio que determinados compuestos de litio, berilio, sodio, potasio, cobalto, fluor, cloro y cobre ejercen sobre la intensidad de las líneas espectrales del B: 2.496,80 Å y 2.497,72 Å, se ha llegado a la conclusión de que ambas líneas son notablemente excitadas por óxido de cobalto, óxido de cobre, sulfato de litio, fluoruro sódico y óxido de berilio, en este orden, en las mismas condiciones de trabajo.

2) Se han obtenido las curvas de volatilización selectiva del $B_2O_3 + OCo$; $B_2O_3 + OCu$ y $B_2O_3 + SO_4Li_2$, cuyos máximos respectivos corresponden a ciento cuarenta segundos, ciento diez se-

gundos y cien segundos. El logaritmo de intensidad relativa va en sentido decreciente, siendo superior en el caso del cobalto e inferior en el del litio.

Es por ello que se ha empleado el óxido de cobalto como patrón interno, en la proporción del 0,1 por 100 en el análisis espectroquímico de B en aguas mineral-medicales.

3) Como base diluyente se emplea óxido de cobre, por dos razones: 1.ª, aprovechando su eficaz acción excitante sobre las líneas de boro, y 2.ª, por utilizarse también este elemento, cobre, como electrodo soporte.

Sección de Espectroanálisis del
Departamento y Cátedra de Química
Analítica del C. S. I. C. Madrid.

Estudio espectroquímico de elementos traza en yesos de la cubeta del Tajo

por C. ALVAREZ HERRERO, J. R. GALVAN GARCIA,
J. J. ALONSO PASCUAL y F. BURRIEL MARTI (*)

RESUMEN

Se estudian 40 muestras de yesos y margas yesíferas recogidas en la cubeta del Tajo y ordenadas estratigráficamente de muro a techo.

Previamente a su análisis por vía espectral, se concentran empleando: 8 hidroxiquinoleína, tionalida y ácido tánico, según el método de Mitchell y Scott. El aluminio se usa como colector. Los concentrados se mezclan con óxidos de elementos adecuados fundidos con metafosfato sódico y que se emplean como patrones internos, siguiendo las indicaciones de E. F. Cruft y J. Husler.

Como complemento a este estudio se ha aplicado la técnica de microscopía electrónica, consiguiendo determinar diversas especies minerales en paragénesis con los yesos: sepiolita, attapulgitita, montmorillonita, mica, illita, cerusita, clorita, caolinita, así como la presencia de geles de sílice, ópalo, carbonatos y óxidos de titanio (anataza) y manganeso (piro'usita).

La concordancia analítica de ambas técnicas confirma nuevos supuestos geológicos y geoquímicos propios y de otros autores para la cubeta del Tajo.

INTRODUCCIÓN

Desde hace algunos años se observa un interés constante por parte de los analistas para conseguir técnicas especiales con vistas a la determinación cuantitativa de elementos metálicos contenidos en concentraciones muy pequeñas en diversos materiales. La técnica analítica que se debe adoptar para estas determinaciones está íntimamente relacionada con la naturaleza de los elementos que se buscan, con las características de la muestra que los contiene y, finalmente, con la precisión que se desea alcanzar.

Conocida es la importancia del análisis espectroquímico en la determinación de elementos traza, y su ventaja sobre otras técnicas está en la posibilidad de permitir un registro simultáneo de numerosos elementos, si se controlan adecuadamente las condiciones, así como en evitar o disminuir considerablemente los problemas de interferencias. Sin embargo, la presencia de macroconstituyentes impide, en la mayoría de los casos, que elementos en

pequeñas cantidades lleguen a concentraciones para las cuales las líneas espectrales tengan suficiente intensidad, ya que son afectadas por las líneas de esos macroconstituyentes para su determinación cuantitativa directa.

En la mayoría de los análisis espectroquímicos es, pues, muy necesaria la estrecha colaboración de los métodos químicos con la técnica espectrográfica, de tal manera, que por vía química se logre una preparación previa de las muestras a analizar para conseguir en ellas la concentración necesaria y apropiada de los elementos que han de determinarse, y también para lograr una separación unitaria o en grupo de un determinado elemento o grupo de elementos, de otros que les acompañan.

En los análisis espectroquímicos de elementos en concentraciones pequeñas y más aún en el análisis de trazas, la concentración previa de la muestra permite aprovechar al máximo la sensibilidad del espectrógrafo, exaltando la precisión del método. De este modo se obtiene por vía química una muestra preparada para el análisis espectral con los elementos a analizar en concentración apropiada. Ciertamente que ello implica el inconveniente de aumentar el tiempo de preparación de la muestra,

(*) Sección de Espectroanálisis del Departamento de Química Analítica-(Facultad de Ciencias y C. S. I. C.-Madrid).

así como la posibilidad de contaminación que se puede producir durante el proceso químico, pero sólo actuando de este modo puede dar el espectrógrafo su rendimiento máximo.

Teniendo en cuenta que el empleo de reactivos orgánicos ofrece grandes ventajas en la determinación de elementos traza en problemas de composición compleja, es por lo que de ordinario se emplean éstos en la concentración previa a su análisis espectroquímico, de las muestras a analizar.

Es sabido que en la naturaleza se encuentra el yeso en forma de $SO_4Ca \cdot 2H_2O$, y de anhidrita, conteniendo ambas formas elementos minoritarios y trazas que reflejan la composición y el carácter del agua salina a partir de la cual se formaron. De esto se deduce que la determinación analítica de dichos elementos presenta tanta importancia en química como en geoquímica.

Si bien existen elementos en estos materiales, tales como el Mg y Sr, y en menor extensión el Na y K, cuyas concentraciones están comprendidas aproximadamente entre 10 y 10.000 p. p. m., hay otros, particularmente los correspondientes al grupo de los elementos de transición, que se encuentran en concentraciones muy bajas, no siendo posible su determinación directa mediante métodos instrumentales.

En este estudio se han concentrado los elementos traza mediante reactivos orgánicos, analizando sólido que se obtiene en la fase precipitada (1) (7) por espectrometría de emisión de lectura directa el

Este estudio se complementa aplicando la técnica de microscopía electrónica, que permite el conocimiento de la composición mineral, así como de las características estructurales de las muestras de yeso analizadas.

Dos son, pues, las facetas experimentales aplicadas a estos materiales, lo que permite ordenar este estudio en tres apartados:

A) Aplicación de la técnica espectroquímica a la determinación de macroconstituyentes, elementos minoritarios y trazas, previa concentración con reactivos orgánicos, de estos últimos.

B) Estudio con el microscopio electrónico de su mineralogía y estructura.

C) Presentación de las localidades y geología del lugar donde se han recogido las muestras en estudio.

A) APLICACIÓN DE LA TÉCNICA ESPECTROQUÍMICA A LA DETERMINACIÓN DE MACROCONSTITUYENTES, ELEMENTOS MINORITARIOS Y TRAZAS, PREVIA CONCENTRACIÓN CON REACTIVOS ORGÁNICOS, DE ESTOS ÚLTIMOS

Como más idóneos para nuestra aplicación al problema del análisis de elementos traza en yesos,

se emplean como reactivos orgánicos: 8-hidroxi-quinoleína, ácido tánico y tionalida, los cuales permiten la precipitación conjunta de un gran número de elementos.

Considerando que una de las características de los reactivos orgánicos es la variación de su especificidad en función del pH, es preciso conocer el intervalo en el que la precipitación es total o casi completamente cuantitativa. A un pH superior o inferior al adecuado, la recuperación disminuye y llega a un límite en que se anula.

Este pH vendrá dado para cada reactivo orgánico por la zona en la que se superponen las curvas de recuperación de los elementos a analizar con dicho reactivo. Ya que con un solo reactivo no se logra la recuperación completa y conjunta que se desea, se emplea una mezcla de los tres reactivos señalados, siguiendo las indicaciones dadas por Mitchell y Scott (2).

Dada la gran ventaja de disponer de las curvas de recuperación de cada elemento con los distintos reactivos en función del pH, se ha seguido para su construcción la técnica siguiente:

En cada caso, se ha precipitado el mismo peso del elemento en estudio, a distintos pH, con el reactivo orgánico que se estudia. Se han disueltos los precipitados, destruyendo la materia orgánica con mezcla sulfonítrica. La cantidad de elementos recuperados, expresada en mg., se determina espectrofotométricamente. La concentración media empleada en todos los casos es de 100 p. p. m. para cada elemento, y se ha trabajado a pH comprendidos entre 0 y 7.

a) Recuperación con 8-hidroxiquinoleína

Sabido es que la 8-hidroxiquinoleína y sus derivados son compuestos fenólicos de gran interés. Muchas de las sales de estos compuestos son insolubles en varios medios y, por tanto, adaptables a la determinación de varios cationes: Al, Be, Bi, Ob, Ce, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Ga, Ge, In, La, Li, Mg, Mn, Mo, Ni, Pb, Si, Th, Ti, V, W, Zn, Zr y tierras raras.

Siguiendo la marcha antes indicada, se han construido las curvas de recuperación con los datos experimentales obtenidos (figura 1). Estas curvas corresponden a los siguientes elementos: Co, Cr, Cu, Mn, Mo, Ni, Ti, V, W, y Zr.

En la tabla I figuran: el intervalo de pH (pH inicial y pH final) al que corresponde la máxima recuperación cuantitativa, con este reactivo orgánico.

Como consecuencia de los resultados obtenidos y de los datos bibliográficos conocidos, se deduce que el intervalo de pH óptimo para la recupera-

ción conjunta de los elementos con 8-hidroxi-quinoleína, está comprendido entre 4,9 y 5.

del Al, Be, Cb, Ga, Ge, Mo, Ta, Ti, V y W, aunque también precipitan con este compuesto: Cu,

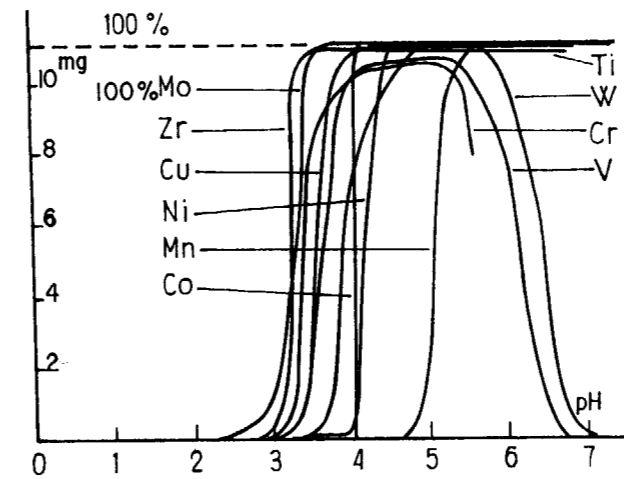


Fig. 1.

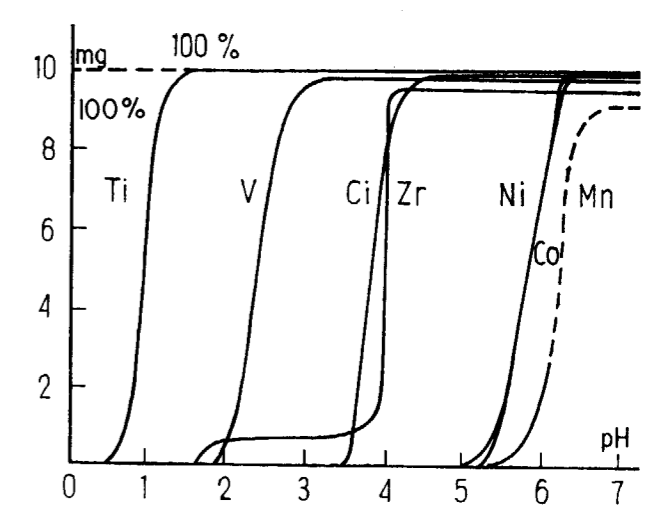


Fig. 2.

TABLA I

Estudio de la concentración previa, con 8-hidroxiquinoleína

Elementos.....	Co	Cr	Cu	Mn	Mo	Ni	Ti	V	W	Zr	
% de recuperación..	100	95	100	100	100	100	98	96	100	98	
Intervalo en pH	pH inicial...	4,2	4,5	4,6	6,1	3,6	4,7	4,0	4,5	4,9	3,5
	pH final.....	7,0	5,0	7,0	7,0	7,0	7,0	5,2	5,6	4,7	

b) Recuperación con ácido tánico

Co, Cd, Mg, Mn, Ni, Pt, Th, Zn y tierras raras.

El ácido tánico se emplea en análisis cuantitativo, principalmente para la determinación y separación de los elementos antes mencionados. Se construyen las curvas de recuperación, siguiendo los pasos antes señalados (figura 2). En la tabla II se han resumido los intervalos de pH

TABLA II

Estudio de la concentración previa con ácido tánico

Elementos.....	Co	Cr	Cu	Mn	Mo	Ni	Ti	V	W	Zr	
% de recuperación..	99	98,5	?	90,5	—	99	99,9	98,5	—	96	
Intervalo en pH	pH inicial...	6,6	4,6	—	6,5	—	6,4	1,6	3,2	—	4,1
	pH final.....	8,5	7,7	—	7,5	—	8,0	8,0	8,0	—	7,0

correspondientes a la máxima recuperación cuantitativa, expresada en tanto por ciento, de cada elemento con el ácido tánico.

Obsérvese que las soluciones de W de 100 p.p.m. no precipitan con ácido tánico a pH comprendidos entre 0 y 7, precipitan a pH menores, a los que no se trabaja, ya que sería separarse totalmente de la conducta del resto de los elementos que pueden interesarnos. El Mo trivalente precipita con ácido tánico, no así el Mo exavalente, que sólo lo hace a pH muy altos.

De acuerdo con los resultados obtenidos, se deduce que el intervalo óptimo de pH para la recuperación conjunta de estos elementos con ácido tánico es de 6,6 a 7.

c) Recuperación con tionalida

La tionalida (B-amino naftalida del ácido tioglicólico), precipita: Cu, Ag, Au, Hg, Sn, As, Bi, Pt y Pa, de las soluciones ácidas de minerales y Cd, Pb, Ni, Co, Mn y Tl de soluciones de ácido acético. El pH óptimo de recuperación está comprendido entre 5,3 y 5,4.

El empleo de la mezcla de 8-hidroxiquinoleína, ácido tánico y tionalida para concentrar varios elementos ha sido empleado ampliamente desde que fue propuesto por Mitchell y Scott (2). Estos autores emplearon una solución buffer de ácido acético-acetato y amónico a pH = 5,1 y añadían Fe y Al como patrón interno y colector respectivamente. La 8-hidroxiquinoleína precipita cuantitativamente: Co, Ni, Mo, Pb, Zn, Ti, Ga, Al, Fe, Cd, Ag y Au, y la adición de ácido tánico permite la recuperación cuantitativa de Cr, V, Be, Sn y Ge. La adición de tionalida permite la recuperación completa de Sn y Pb. El calcio permanece en la solución.

Heggen y Strock (3) sustituyeron el In por el Al, si bien este elemento no es muy útil como patrón interno en la determinación de elementos con un amplio intervalo de volatilidades. Chichilo, Specht y Whittaker (4), efectuaron la precipitación a pH = 5,9, consiguiendo así la recuperación del Mn.

En el trabajo que nosotros proponemos, se emplea la mezcla de 8-hidroxiquinoleína, ácido tánico y tionalida y, teniendo en cuenta los intervalos de pH a que se consigue una recuperación cuantitativa máxima de elementos, según los estudios que preceden, se ha trabajado a pH = 5,7.

Reactivos y método empleado en el proceso de concentración.

La concentración previa se va aplicando a grupos de cinco en cinco muestras, y los reactivos necesarios para la misma son los siguientes:

1. Solución al 5 por 100 de 8-hidroxiquinoleína. Se disuelven 6,50 g. de dicho reactivo con grado de pureza espectroquímico, en 130 ml. de ácido acético 2 N, se agita la solución y se introduce en recipiente de polietileno. Se prepara en el momento de ir a utilizarla.

2. Solución al 10 por 100 de ácido tánico en acetato amónico 2 N. Se pesan 2,50 g. de ácido tánico, espectroquímicamente puro, se añaden 25 mililitros de acetato amónico 2 N agitando fuertemente. Se emplea envase de polietileno.

3. Solución al 1 por 100 de tionalida en ácido acético. 0,25 g. de tionalida (B-aminonaftalida del ácido tioglicólico), con grado de pureza espectroquímico, se colocan en un recipiente de polietileno, añadiendo 25 ml. de ácido acético espectroquímicamente puro y agitando fuertemente la mezcla.

4. Acido clorhídrico al 10 por 100, espectroquímicamente puro.

5. Soluciones 2 N de ácido acético y acetato amónico. Los productos originales son también espectroquímicamente puros.

6. Hidróxido amónico concentrado, con grado de pureza espectroquímico.

7. Como colector se emplea el Al. La solución de Al espectroquímicamente puro, se prepara disolviendo 5 g. de este metal en el mínimo volumen de ácido clorhídrico, y diluyendo hasta 1 litro con agua destilada, desionizada.

En la preparación de las muestras de yesos previamente a su análisis por vía espectroquímica, el proceso a seguir es el siguiente: Se parte de 0,25 gramos de cada muestra de yeso perfectamente desecada y triturada en mortero de ágata, que se disuelven en 30 ml. de ácido clorhídrico al 10 por 100. Se añade 1 ml. de solución de Al al 5 por 100 y 2,5 ml. de 8-hidroxiquinoleína al 5 por 100 en ácido acético 2 N. Desde una bureta se añade hidróxido amónico concentrado hasta conseguir que la solución alcance un pH = 1,8. Seguidamente se añaden 6 ml. de acetato amónico 2 N, y 0,4 mililitros de ácido tánico al 10 por 100 en acetato amónico 2 N, agitando fuertemente.

Inmediatamente después de la adición de 0,4 ml. de tionalida al 1 por 100 en ácido acético glacial, se añade hidróxido amónico hasta conseguir un pH de 5,7. Se agita fuertemente y se deja reposar durante la noche a la temperatura ambiente. Se filtra a través de papel de filtro Watman, núm. 540. El precipitado que se obtiene se lava, ligeramente con agua de hielo, y se deseca. El papel de filtro se calcina a 600° C en un crisol previamente tarado. Las cenizas obtenidas se enfrían en un desecador, se pesan y se Trituran y homogeneizan en un mortero de ágata.

d) Condiciones de trabajo empleadas en el método espectroquímico que se aplica.

Si se tiene en cuenta que, cuando se trata de analizar un solo elemento por vía espectroquímica, es necesario realizar numerosas experiencias, para fijar las condiciones más adecuadas para su determinación, se deduce que el problema se complica extraordinariamente a medida que aumenta el número de elementos que se han de valorar. Precisamente es este nuestro caso, ya que en el análisis de yesos es fácil encontrarse con la presencia de 8 ó 10 elementos de naturaleza muy dispar, lo que se traduce en que condiciones de excitación y tiempos de exposición óptimas para algunos de ellos, no lo son tanto para otros. De lo que precede no se deduce que para analizar, de modo particular, los elementos minoritarios de un yeso por vía espectroquímica, deban emplearse condiciones operatorias diferentes para cada uno, pues de este modo se haría tan extraordinariamente laborioso el proceso que perderíamos, en parte, una de las ventajas más características y apreciadas del análisis espectroquímico, la rapidez.

Se resumen brevemente las condiciones experimentales de trabajo, que ordenamos en los siguientes apartados:

1) Se trabaja con espectrógrafo de la Casa Hilger, modelo E-478, de gran dispersión, con montaje Litrow. Pueden obtenerse registros desde los 2.000 a 8.000 Å. Consta de dos sistemas dispersores intercambiables a voluntad, mediante un mando exterior, de acuerdo con la zona que desee estudiarse; uno de ellos es de cuarzo y el otro de vidrio. Posee una lente auxiliar (Hilger F-1167), para alinear el foco emisor con la rendija y ajustar la distancia entre los electrodos. La rendija del espectrógrafo es de 1 mm. de longitud y 15 micras de anchura y permite movimientos de hasta 0,005 milímetros.

2) Se ha seleccionado el arco de corriente continua, pues, aunque proporciona, como es sabido, menor precisión en las valoraciones espectroquímicas, que la chispa eléctrica, sin embargo, ofrece mayor sensibilidad.

3) Respecto del electrodo soporte, se han realizado estudios tanto con electrodos de cobre electrolítico, como con electrodos de grafito, unos y otros con grado de pureza espectroquímico. De este modo, por tratarse de la determinación simultánea de un número elevado de elementos, hemos considerado conveniente realizar el estudio tanto con unos electrodos como con otros, aprovechando así las ventajas de ambos.

4) Se trabaja en dos zonas espectrales: 2.260 Å a 3.000 Å y 2.950-6.000 Å, por estar comprendidos

en ambos intervalos las líneas últimas correspondientes a un gran número de elementos.

Las líneas analíticas se han seleccionado, previo un estudio teórico-práctico, aplicando el criterio de que todas ellas tuviesen carácter analítico para nuestro campo de concentraciones.

5) Se ha elegido la óptica de cuarzo por presentar mayores ventajas que la de vidrio en nuestras condiciones de trabajo.

Respecto de las características eléctricas: Se trabaja con 210 voltios y 6 amperios, cuando se emplean electrodos de cobre, y 175 voltios y 10 amperios, al trabajar con electrodos de grafito. La diferencia de potencial entre electrodos, oscila entre 40 y 45 voltios, en el primer caso, y de 30 a 35 voltios en el segundo.

6) El método de trabajo empleado es el del patrón interno.

Como colector, se emplea aluminio, realizando la determinación de este elemento en las muestras, como es lógico, antes de someterlas a concentración previa.

Teniendo en cuenta que el comportamiento de los elementos a determinar es muy diverso, se emplean dos patrones internos: Óxido de yterbio, para los elementos más fijos, y óxido de cadmio, para los elementos volátiles. En un análisis cualitativo previo, de las muestras en estudio, se comprobó la ausencia de ambos elementos en las mismas.

Otros autores (5) emplean óxido de lutecio como patrón interno, para los elementos fijos. Si se considera que la intensidad relativa de las líneas espectrales del yterbio, tanto en el arco como en la chispa, es considerablemente superior a la correspondiente a las del lutecio, y que el límite de detección de ambos elementos llega a 3 p. p. m. en el caso del Yb, y a 50 p. p. m. en el del Lu, en las mismas condiciones de trabajo (6), es por lo que preferimos el empleo del óxido de yterbio, pues dado su comportamiento se puede emplear en pequeñas concentraciones, evitando la excesiva dilución de la muestra, en la que hay que analizar elementos traza.

Se emplea una mezcla buffer-patrón interno, preparada del siguiente modo: Se mezclan 0,0250 gramos de óxido de cadmio, con 0,0173 g. de óxido de yterbio y 10,16 g. de sal microcósmica, productos todos ellos espectroquímicamente puros. La mezcla obtenida se funde en un crisol, durante treinta minutos, aproximadamente a 650° centígrados, triturando el producto fundido en mortero de ágata. En definitiva, la mezcla buffer-patrón interno, contiene 0,50 por 100 de OCd y 0,35 por 100 de Yb_2O_3 en metafosfato sódico (NaPO_3)₆. Se prepara fundiendo la sal microcósmica ($\text{NaNH}_4\text{HPO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$), siguiendo el pro-

TABLA III

Resultados del análisis espectroquímico semicuantitativo de los elementos contenidos en 40 muestras de yesos en la cubeta del Tajo

Número de muestras	Microconstituyentes	Microconstituyentes	Microconstituyentes aún de menos concentración
1	Ca	Mn, Cu, Mg, Sr, Si	Al, Mo
2	Ca, Mg, Al	Cu, Si, Fe, Mo	Sr, K, Ba
3	Ca, Mg, Fe, Al, Si, K	Cu, Mn, Na, Cr, Mo	V, Sr, Ba
4	Ca	Sr, Si	Cu, Mg, Mo, Ba
5	Ca, Mg, Al	Cu, Si, Fe, Sr, K	Mo, Ba
6	Ca	Sr, Cu, Si, Al	Mg, K
7	Ca, Al	Cu, Mg, Si, Fe, Sr	Ba
8	Ca, Mg, Al, Co, Si, Fe	Sr, Mn, Ca, Cr, K	Ba
9	Ca, Al	Sr, Mg, K	Cu, Si, Mo
10	Ca, Mg, Al, Si, Fe, Sr	Cu, Ti, Mn	K, Mo
11	Ca, Sr	Cu, Mg, Al	Si, K, Ba
12	Ca, Sr	Cu, Al, Si, Na, Cr	Mg, Fe, Ba, K
13	Ca, Mg, Si, Fe, Al, Na	Cu, Ti, Cr, Mn, V, Sr	Ba
14	Ca, Al, K	Cu, Mg, Si, Fe, Sr	
15	Ca	Cu, Mg, Al	Sr
16	Ca, Al, Mg	Cu, Si, Fe, Sr	
17	Ca	Sr, Na, Cr	Mg, Cu, Ba
18	Ca	Cu, Sr, Mg, Si, Al, Fe	K, Ba
19	Ca	Cu, Si, Al, Mo, Sr	K
20	Ca, Mg	Cu, Si, Al, Sr	Mn, K, Ba
21	Ca, Mg, Si, Sr	Cu, Al, Mn	Fe, K, Ba
22	Ca, Mg, Si, Al, Fe, Sr	Cu, Ti, Mn, K	Ba
23	Ca, Sr	Cu, Si	Mg, K, Al, Ba
24	Ca	Cu, Sr	Mg, Al, Si, Fe
25	Ca, Mg, Si, Al	Cu, Fe, Mn, Sr	
26	Ca, Mg, Al, Si	Cu, Fe, Sr, Mn	K, Ba
27	Ca	Cu, Sr, Mg, Al, Cr	Si, Ba
28	Ca	Cu, Si	Mg, Al, Sr, K, Ba
29	Ca, Mg	Cu, Si, Al, Fe	Mn, Sr, Ba
30	Ca	Cu, Mg, Al, Sr, Si	Mn, Mo
31	Ca, Mg, Al, Si, Fe	Cu, Sr, Mn	
32	Ca	Cu, Sr	Cr, Ba
33	Ca, Mg, Si, Al, Sr	Fe, K	Cu
34	Ca, Mg, Si, Al	Fe	Cu, Sr, Ba
35	Ca	Mg, Si, Al, Sr, K	Cu
36	Ca, Mg, Si, Al, Sr	Fe	Cu, K
37	Ca, Mg, Si, Fe, Al, K, Ti, Mn	Cr, Na	Cu, Sr, Ba
38	Ca, Mg, Si, Al, Ti, Fe, K	Mn, Sr	Cu, Ba
39	Ca	Sr, Mg, Si	Cu, Al
40	Ca, Mg	Mn, Si, Fe, Al, Sr	Cu

NOTA.—Ninguna de estas muestras, en nuestras condiciones de trabajo, contiene: Sn, Ir, Li, Cd, Ag, Zn, Zr, Nb, Pb, W, Bi, Be, La, Y.

cedimiento descrito por Cruft y Giles (8). Estos autores, consideran que es mejor trabajar con dicha sal, que directamente con el PO_3Na , ya que se obtiene una mezcla mejor a una temperatura de fusión inferior.

7) El tiempo de exposición empleado en todos los casos ha sido de tres minutos, comprobando que la muestra se consume totalmente.

8) Las muestras de yesos sometidas al proceso de concentración previa como se indica en a), se preparan, para su análisis espectroquímico, mezclando 0,0600 g. de cada ceniza con 0,0200 g. de $(\text{NaPO}_3)_6$, que contiene CdO , Yb_2O_3 y 0,0800 g. de grafito en polvo espectroquímicamente puro, u óxido de cobre en polvo (dos series). Resumiendo, por cada tres partes de cenizas de muestra hay cinco partes de la mezcla buffer-patrón interno. La mezcla obtenida se homogeneiza perfectamente, con ella se cargan los electrodos, tanto de cobre como de grafito, desecándoles durante dos horas a 200° centígrados, y calentando el extremo cargado del electrodo a la llama de un mechero Bunsen, durante uno o dos segundos, antes de someterle a la acción del arco para evitar, en lo posible, la proyección parcial de la mezcla durante la ignición (4).

9) Los resultados obtenidos en el análisis espectroquímico semicuantitativo, de las muestras de yesos recogidas en la cubeta del Tajo, figuran a continuación.

Partiendo de patrones adecuados preparados, empleando, en la mayoría de los casos, óxidos de los elementos encontrados en las muestras analizadas, se procede a la determinación cuantitativa de los citados elementos.

Son dos las series de patrones preparados: Serie I: Contiene Mg, Sr, Si y Al. De esta serie se han preparado cuatro patrones espectrales de concentraciones: 10⁵, 10³, 10² y 10 p. p. m. de cada elemento.

Serie II: Contiene Mn, Cu, Mo, Fe, K, Ba, Na, Cr, V y Ti. Como en la serie anterior, se han preparado cuatro patrones, cuyas concentraciones son: 10⁴, 10², 10 y 1 p. p. m. de cada elemento. En todos los casos, se han obtenido las gráficas de trabajo con cuatro patrones, disponiendo de ocho datos microfotométricos para cada punto, ya que de cada uno de los patrones de ambas series se han realizado ocho registros en el espectrógrafo.

Todos los productos empleados son espectroquímicamente puros, y en ellos se comprobó previamente el método espectroquímico propuesto, previa concentración, partiendo de muestras sintéticas, en cuya preparación se ha empleado como compuesto mayoritario sulfato cálcico espectroquímicamente puro.

Los resultados obtenidos en la valoración espectroquímica de las cuarenta muestras de yesos, figuran a continuación.

Resultados del análisis espectroquímico cuantitativo de los elementos contenidos en 40 muestras de yesos de la cubeta del Tajo. (Límites de concentración, superior e inferior, en p. p. m.)

	p. p. m.
Si	100.000 — 40
Al	40.000 — 10
Mg	40.000 — 30
Sr	30.000 — 100
Fe	7.000 — 10
Ti	5.000 — 1
K	4.000 — 500
Be	2.000 — 80
Na	1.000 — 50
Mn	800 — 1
Mo	800 — 50
Cu	500 — 1
Cr	200 — 1
V	100 — 1

B) ESTUDIO CON EL MICROSCOPIO ELECTRÓNICO DE SU MINERALOGÍA Y ESTRUCTURA

Como complemento a este estudio se ha aplicado la técnica de microscopía electrónica, consiguiendo determinar diversas especies minerales en paragénesis con los yesos, como se especifica para cada una de las muestras estudiadas. La concordancia analítica de ambas técnicas confirma nuevos supuestos geológicos y geoquímicos propios, y de otros autores, para la cubeta del Tajo.

Estudio de las muestras al microscopio electrónico

Yeso Tajo 1.—Espejuelo transparente.

El yeso aparece en maclas en flecha y en maclas de asociación, cristales tipo Ribesalves (foto. 1), siendo neta la presencia de cerusita, montmorillonita, ilita, mica (alguna con bandeadas y transformaciones en su interior, caolinitas atípicas, escasas cintas cortas de attapulgita y gel de sílice (Foto. 2).

Tajo 2.—Espejuelo más marga.

Quizá lo más espectacular sea la morfología de las maclas en yeso, como drusas más o menos

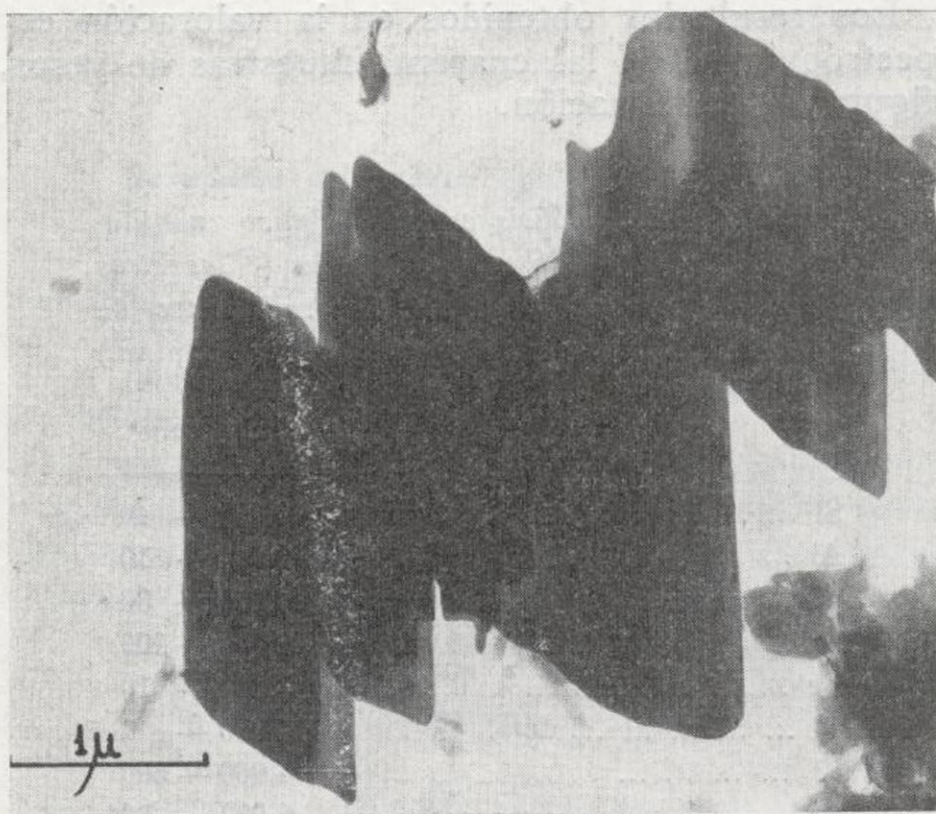


Foto. 1.—TAJO 1. (17.000 A)

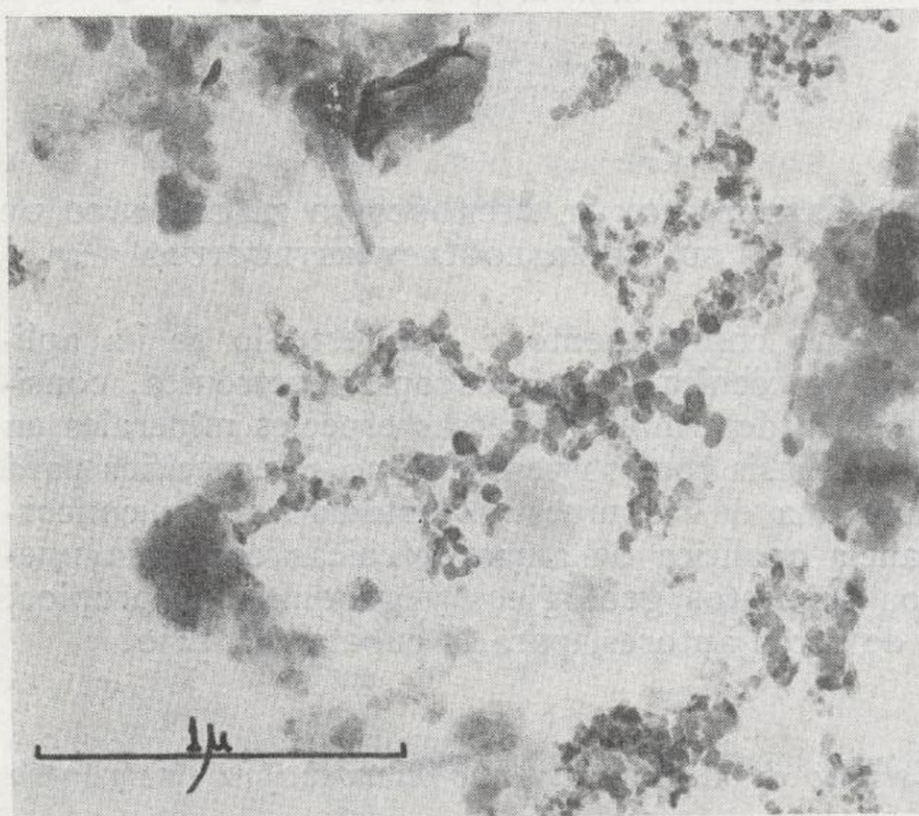


Foto. 2.—TAJO 1. (31.300 A)

aciculares (Foto. 3). Entre los minerales acompañantes tenemos: ilita, caolinitas atípicas, formas salinas exagonales no determinadas, carbonatos y mica.

Tajo 3.—Marga.

Se confirma aquí la presencia de bicarbonatos, quizá procedentes de algas calcáreas, caolinitas ya netas abundantes, micas en transformación, clori-

tas, hierro limonítico muy fino; algo de attapul-gita.

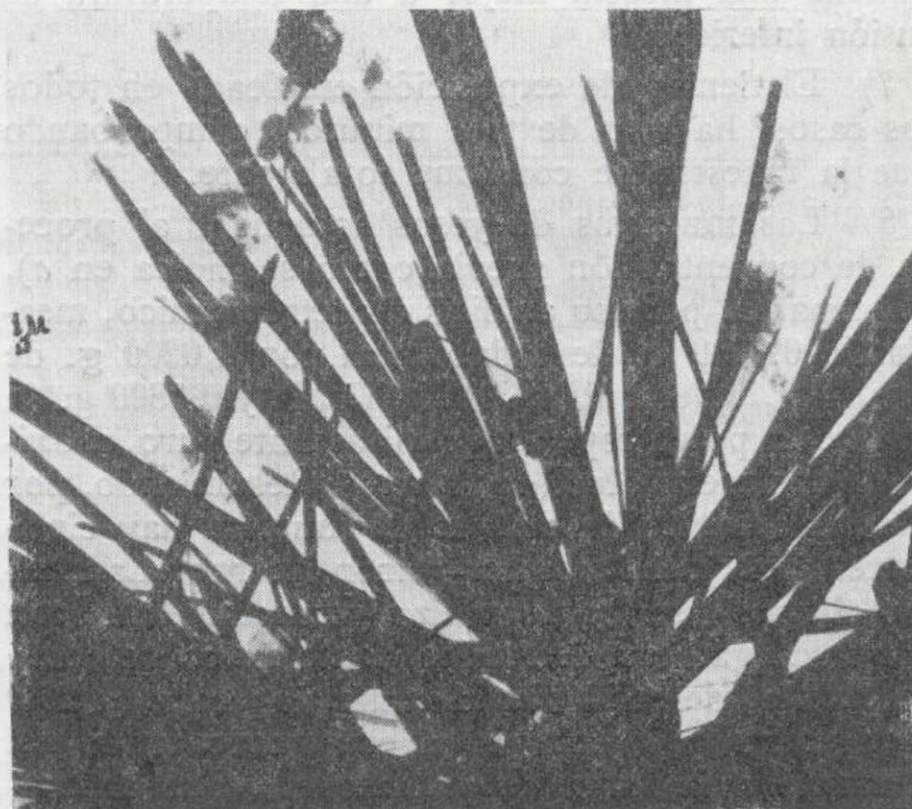


Foto. 3.—TAJO 2. (1.900 A)

Tajo 4.—Yeso nodular.

Dominio del yeso tipo Ribesalves (Foto. 4), y en menor proporción al de drusa que recuerda, en plano, al palmito (Foto. 5). La fracción arcillosa, escasa y como geliforme; destaca la existencia de sepiolita muy fina y larga fibra.

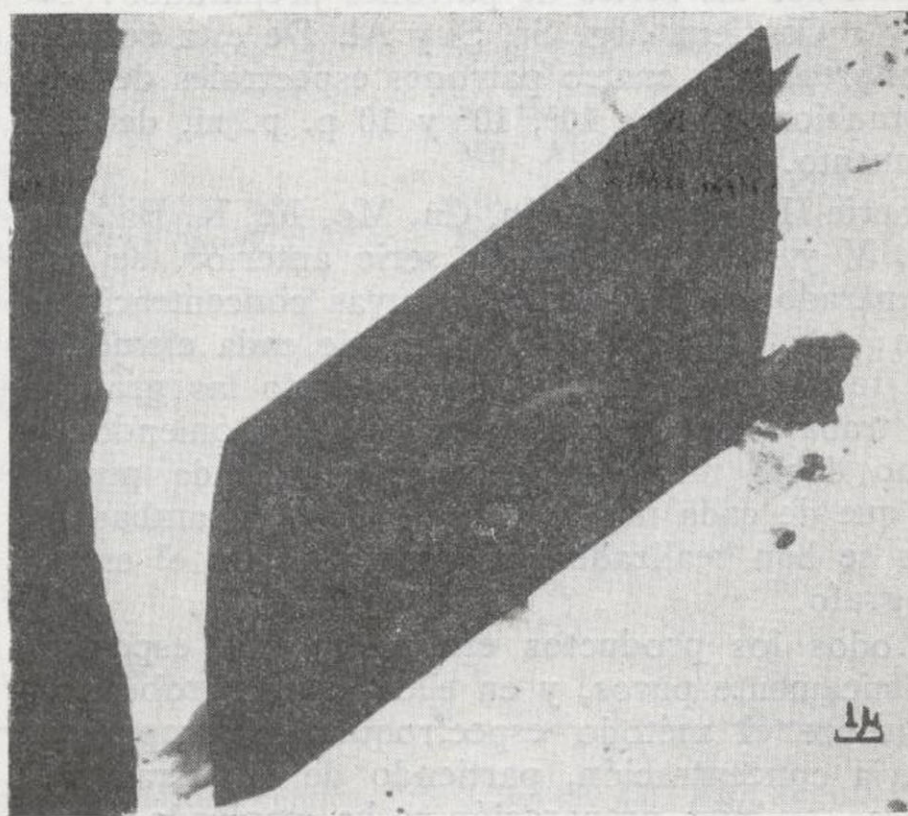


Foto. 4.—TAJO 4 (3.600 A)

Tajo 5.—Yeso más marga.

No es de extrañar que estén como macroconstituyentes Mg y Al, puesto que encontramos abundante fracción arcilla de tipo montmorillonita

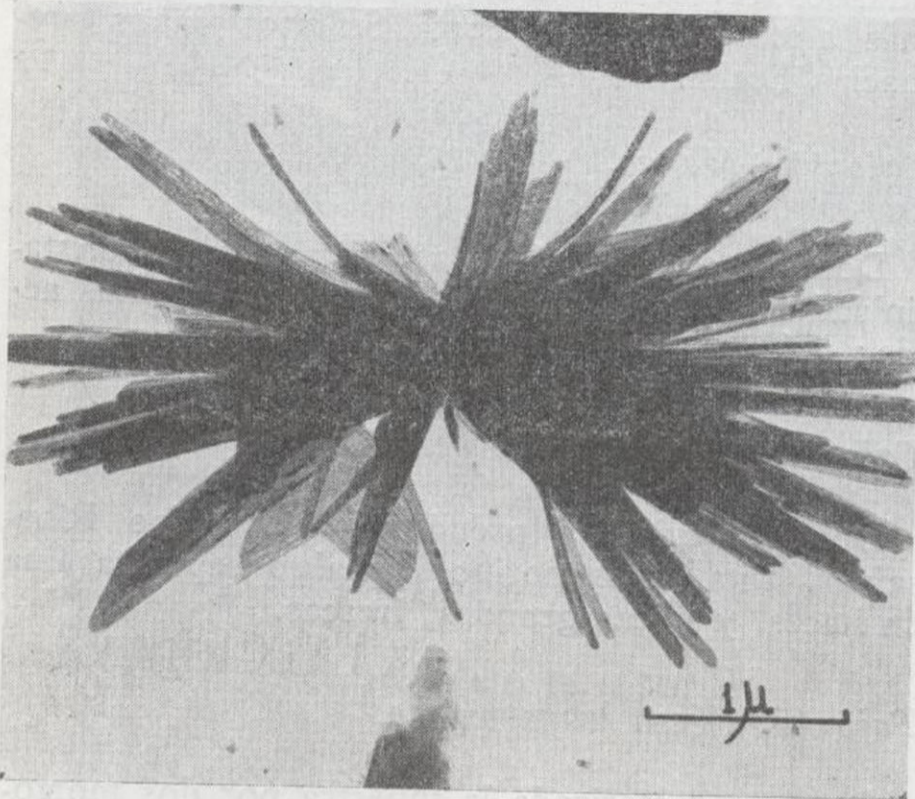


Foto. 5.—TAJO 4. (17.000 A)

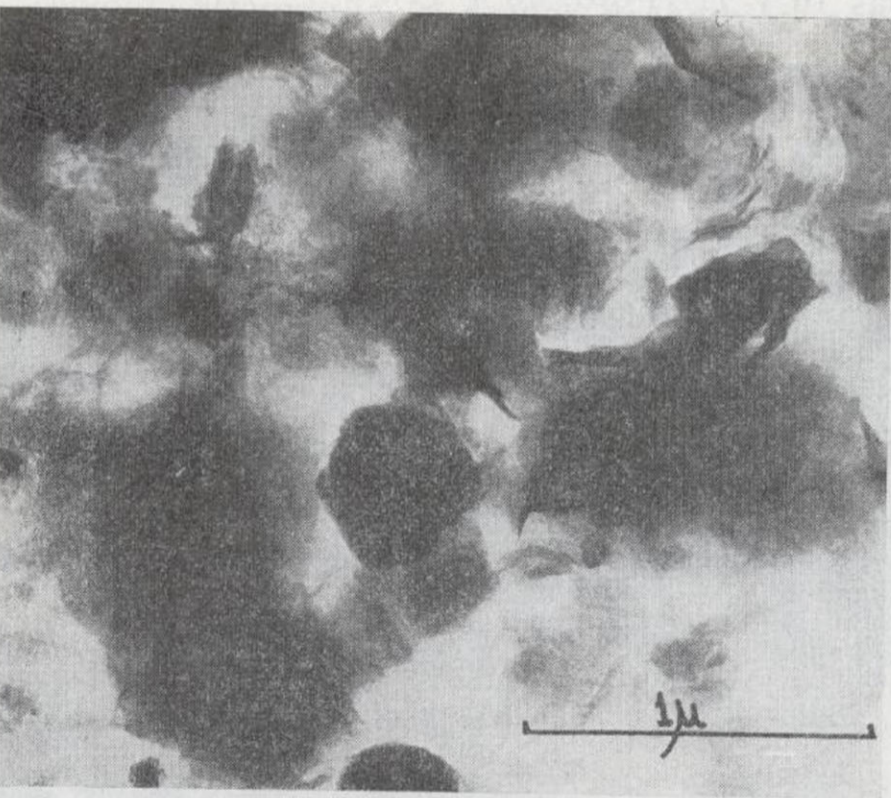


Foto. 6.—TAJO 5. (31.300 A)

(Foto. 6), y sepiolita hábito indicado en Tajo 4 (Foto. 7). Resultó este mineral tan significativo, que disolvimos el sulfato en agua caliente, por sucesivos lavados, y vimos al M. E. el residuo insoluble, que resultó ser esa sepiolita de la fotomi-

crografía núm. 5. La que, también, se dispone en haces. Mica neta heterométrica; bicarbonatos; microcaolinitas o microcloritas. El yeso en tres

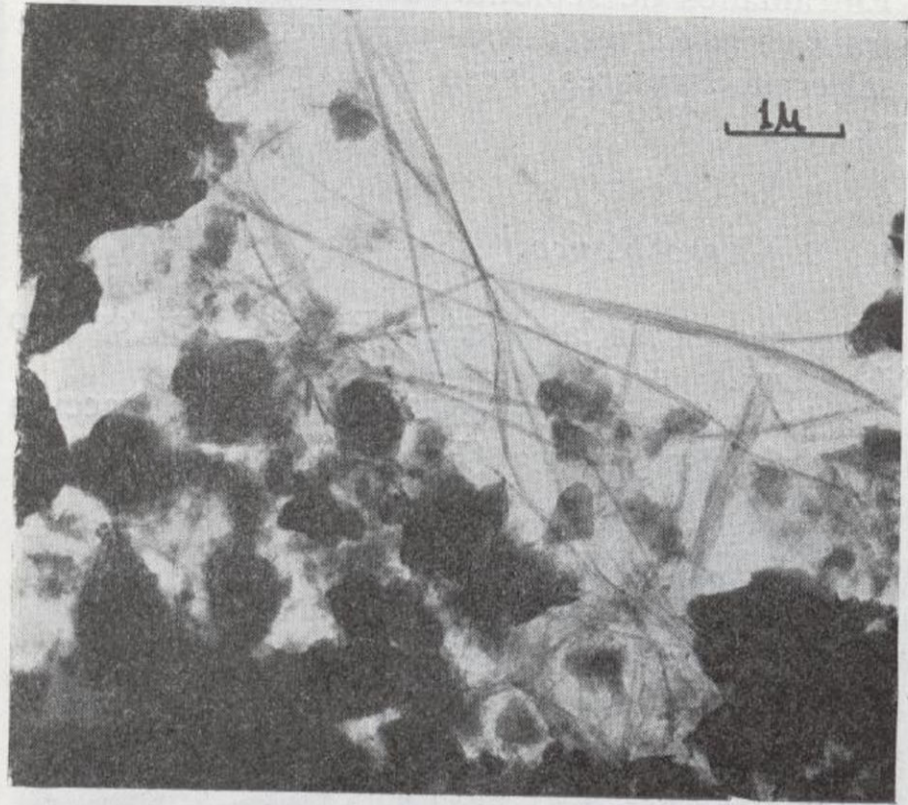


Foto. 7.—Fuentidueñas (10.200 A)

morfologías: macla en flecha, prismático y rosetón. Presencia de una sal subcircular no identificada (Foto. 8).

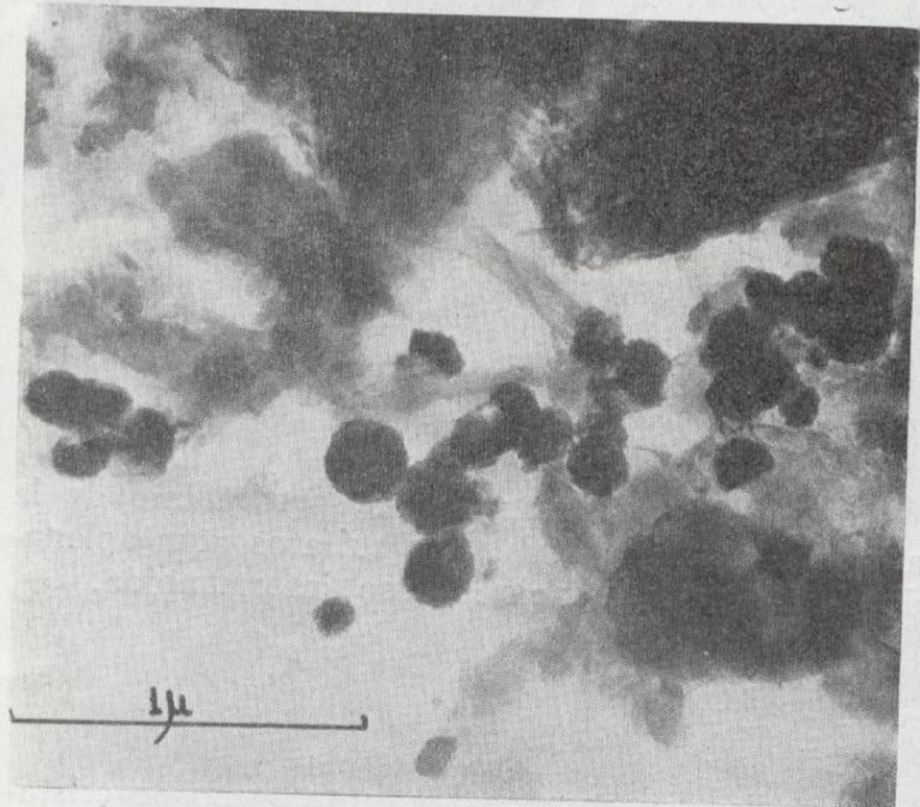


Foto. 8.—TAJO 5. (31.300 A)

Tajo 6.—Yeso nodular, de mayor dureza.

El yeso en flecha incipiente. Algo de montmorillonita, sepiolita tipo muestra anterior, mica y gel de sílice, que da glomérulos.

Tajo 7.—Yeso rosado.

Entramados de sepiolita, de attapulgita; la primera a veces da verdaderas marañas; algo de mica y sales subcirculares. Yeso flecha y prismas enormes.

Tajo 8.—Yeso blanco.

Muy parecida a la anterior. Prismas aquí de tipo Ribesalves.

La fotomicrografía núm. 9 da idea de la fracción attapulgítico-sepiolítica (Foto. 9).

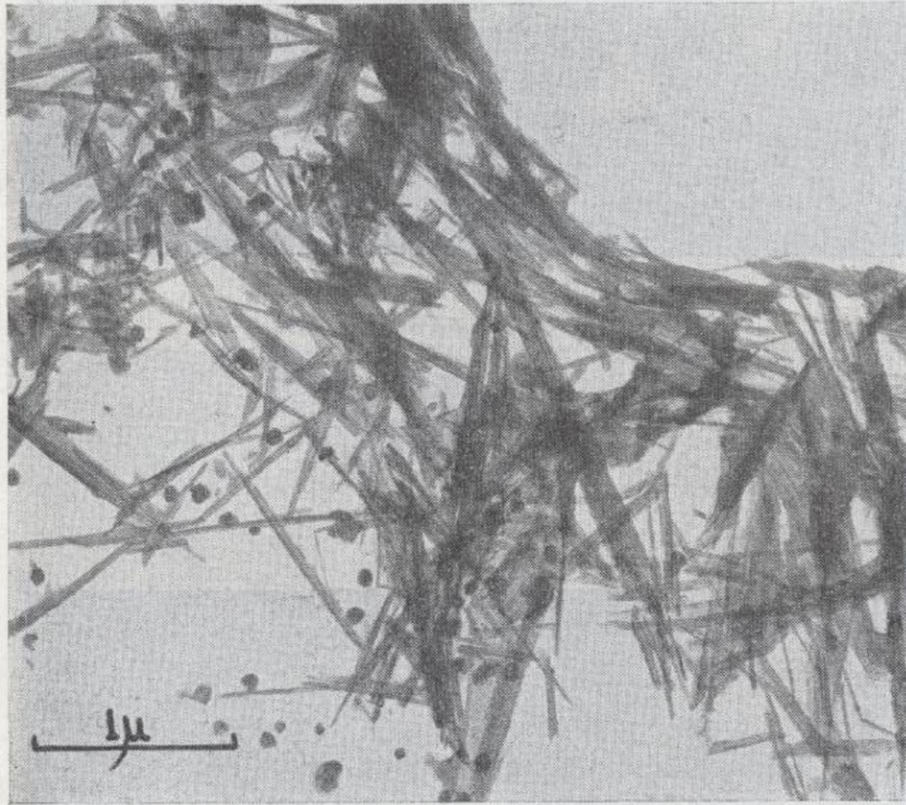


Foto. 9.—TAJO 8. (17.000 A)

Tajo 9.—Yeso rosado.

Aunque de cinta muy corta, predominio de la attapulgita en marañas. Los sulfatos aquí aplanados, con recristalización como interrumpida.

Tajo 10.—Yeso blanco.

A medias, su composición entre yeso de cristales semejantes a la fotomicrografía núm. 3, y attapulgita-sepiolita; menor proporción de mica e ilita.

Tajo 11.—Yeso verde.

Continúa la presencia de attapulgita de cinta corta, más ancha, cloruros potásicos. Yeso, se pa-

rece algo, también, al de la fotomicrografía número 3.

Tajo 12.—Yeso transparente.

Micas tenues, montmorillonoides, geles indeterminados, sepiolita fina larga no abundante, sí algo más la attapulgita muy corta. Sulfatos planos, premaclas flecha.

Tajo 13.—Marga.

Dominio absoluto de la sepiolita, de gran cristalinidad, semejando a la de Vallecas; caolinitas netas; geles y sales puntuales.

Tajo 14.—Alteración de yeso blanco.

Dominio cristales pseudorrómbicos tipo Ribesalves. Ilita, montmorillonita, algo sepiolita fina en haces, y micas grandes, frescas.

Tajo 15.—Yeso transparente.

Queda caracterizada la muestra por dos morfologías muy distintas del yeso: acicular prismático largo y en drusas como las de las fotomicrografías 10 y 11 (Foto. 10 y 11).

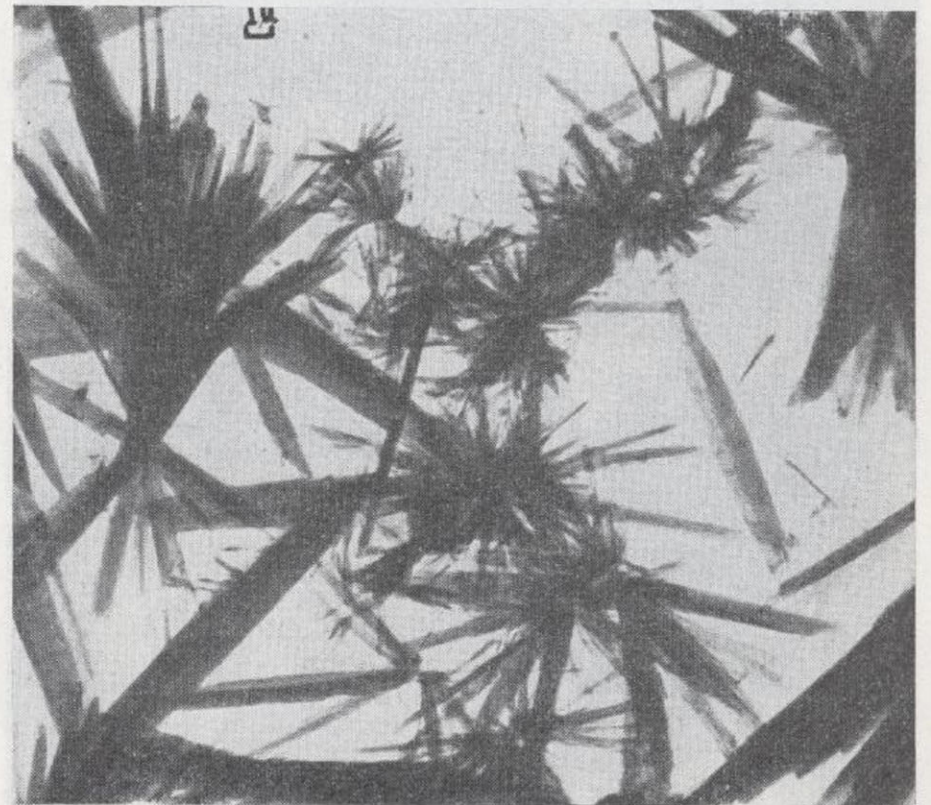


Foto. 10.—TAJO 15. (2.000 A)

Tajo 16.—Alteración yeso gris.

Yeso en morfología palmito-prismas más o menos opacos, y menor proporción el de macla en

flecha. Montmorillonita y verdaderos fieltros de sepiolita.

fotomicrografías 1 y 3, pero con la sorpresa de ver mucha fracción arcilla: attapulgita (Foto. 12),

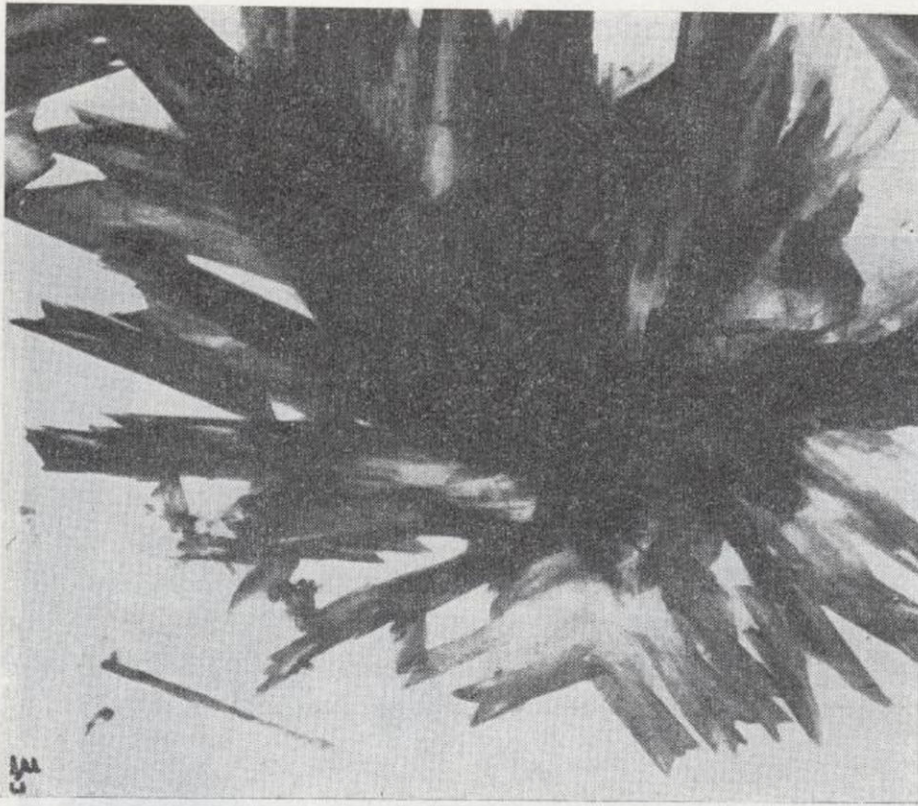


Foto. 11.—TAJO 15. (1.900 A)

Tajo 17.—Yeso.

Sus cristales tienden a dar la macla en flecha; escasos minerales de la arcilla: montmorillonita, sepiolita-attapulgita, y menor proporción aún de mica minúscula.

Tajo 18.—Yeso transparente.

Los cristales de yeso en forma como las de las

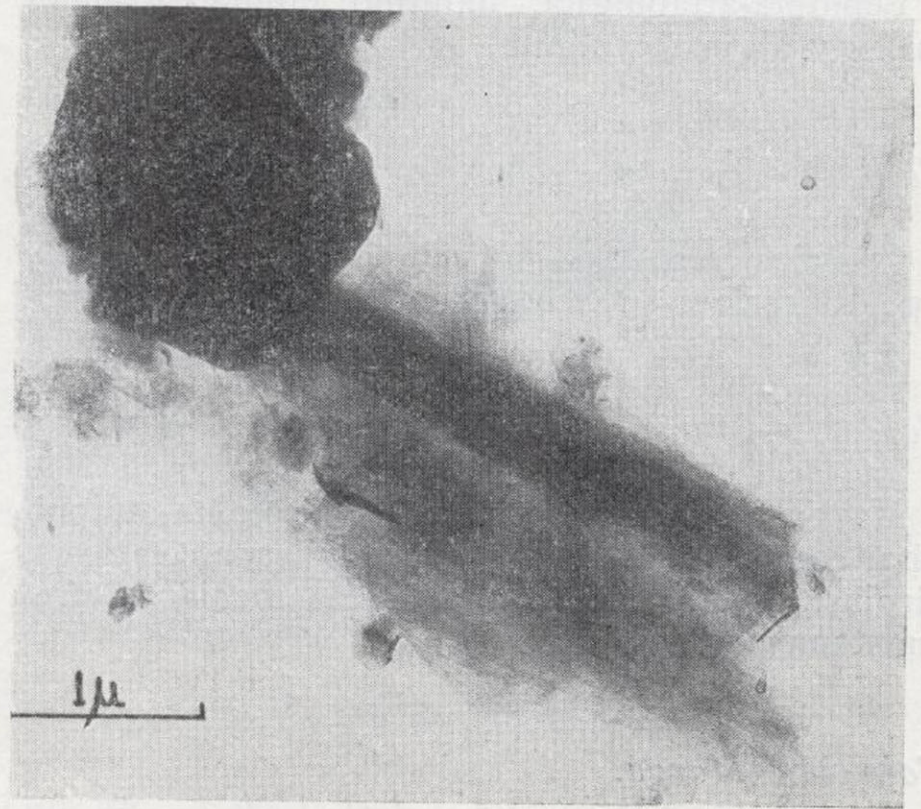


Foto. 13.—TAJO 18. (17.000 A)

que comprobamos luego en residuo insoluble, montmorillonita, mica, hierro goethítico acicular suelto; alguna vermiculita (Foto. 13). Cuando se ataca el yeso con el haz de electrones se produce la microcristalización de la fotomicrografía número 14 (Foto. 14).

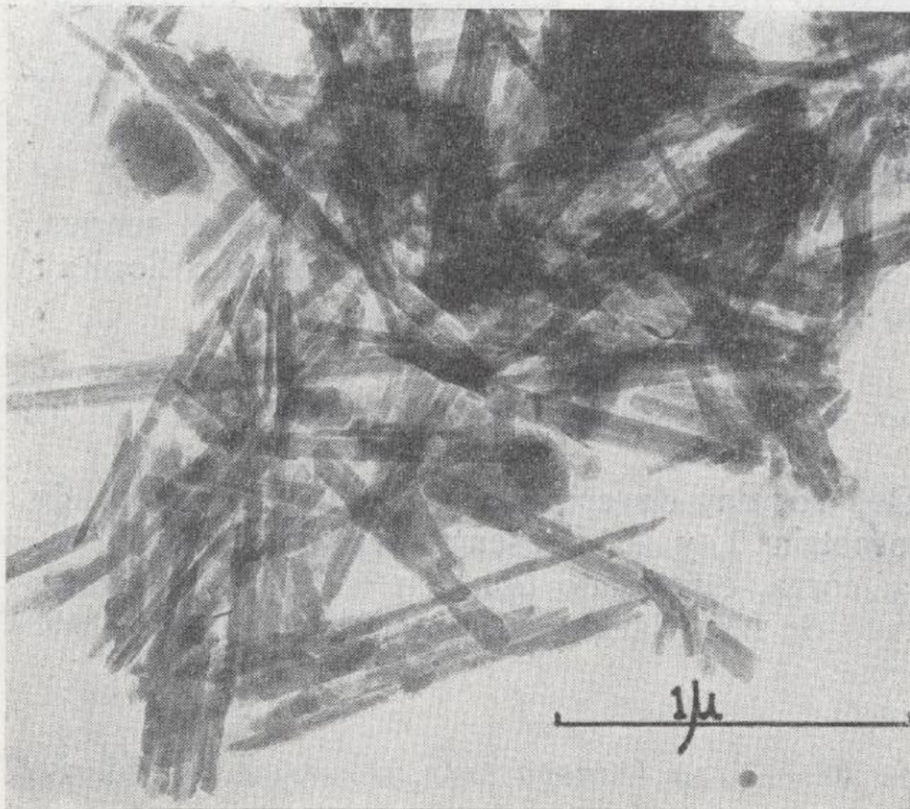


Foto. 12.—TAJO 13. (31.300 A)

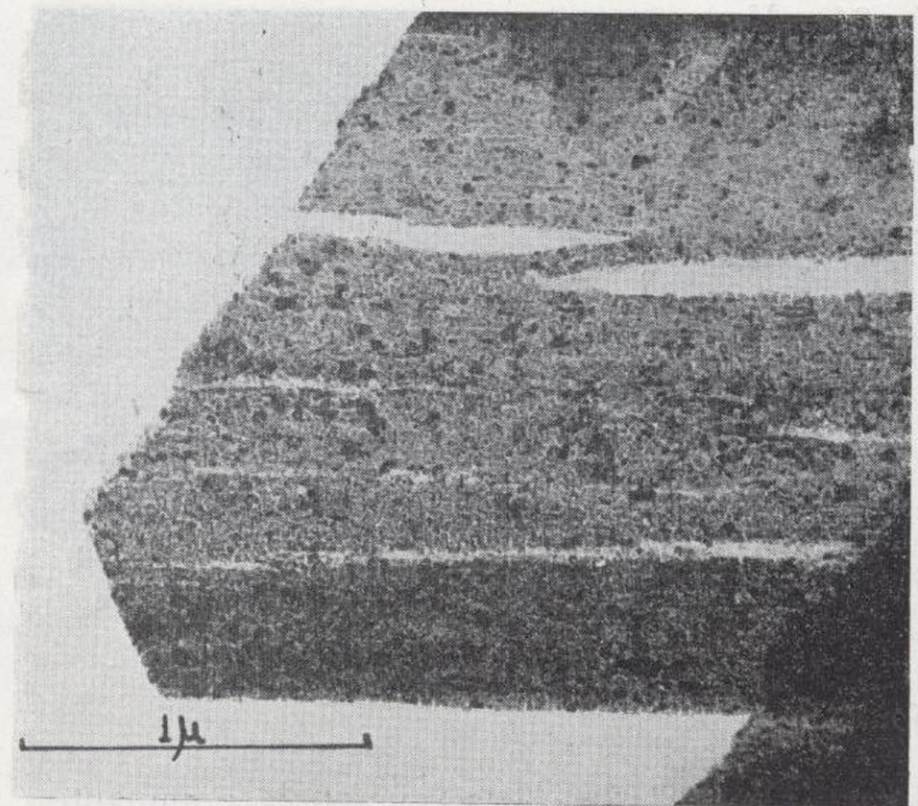


Foto. 14.—TAJO 18. (31.300 A)

Tajo 19.—Marga yesífera.

Sepiolita-attapulgita, montmorillonita, grandes micas y alguna caolinita.

Tajo 20.—Yeso nodular.

Cristales yeso tipo fotomicrografía núm. 1, y tipo Ribesalves sueltos, sepiolita y sales puntuales.

Tajo 21.—Marga.

Mayor proporción todavía de sepiolita-attapulgita, recta; larga, muy bien cristalizada, cloruros, pirolusita; montmorillonita, micas medianas, frecuentemente angulosas.

Tajo 22.—Marga.

Más abundante quizá la proporción de sepiolita-attapulgita recta y curvada en marañas. Caolinita, micas tenues grandes; anatasa o rutilo, sales puntuales. Yeso poco cristalino.

Tajo 23.—Yeso.

Sulfatos opacos como flechas cortas. Los minerales de la arcilla son: sepiolita-attapulgita de fibra recta, corta, y algo de montmorillonita.

Tajo 24.—Yeso.

Yeso monoclinico a flecha, opaco, y una fracción geliforme que enmascara a los escasísimos minerales de la arcilla presente, en su mayor parte micas.

Tajo 25.—Yeso lechoso.

Yeso forma «palmito» y alguna macla en flecha. Montmorillonoides, menos sepiolita, alguna de fibra curva; escasas grandes micas y algo de pirita de hierro en formas cúbicas.

Tajo 26.—Yeso.

Attapulgita-sepiolita de abundante a dominante heterométrica, recta y curvada; mica tenue; yeso flecha y flamígero. Biocarbonatos.

Tajo 27.—Yeso sacaroideo.

Cristales grandes netos, de morfología exagonal y prismático, poco gruesa a acicular; sulfatos «gavilla» y sales puntuales. No vistos minerales arcilla en la preparación.

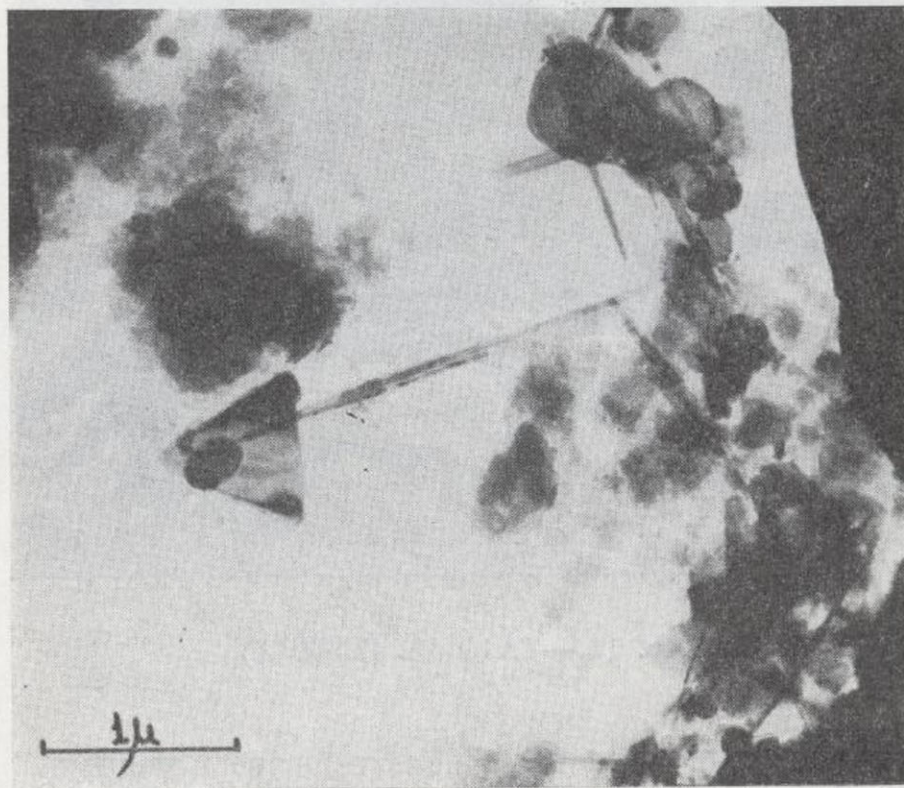


Foto. 15.—Yeso Tr. (17.000 A)

Tajo 28.—Yeso fibroso.

Maclas en flecha cortas, más o menos incompletas; sulfatos tipo «gavilla» y «flamígero». Gel de sílice y fibras cortas de attapulgita; mica pequeña, como hidratada; ambos minerales englobados en sales.

Tajo 29.—Yeso.

Asociación de sepiolita larga, de fibras tenues, en haces y aglomerados, con montmorillonita; algo mica; gel sílice.

Tajo 30 y 31.—Yeso sacaroideo.

Dos formas de cristales de yeso, como los de fotometría 1 y 3. Presenta sepiolita-attapulgita, fina, corta, existiendo también en forma de haces curvos de fibra larga, montmorillonoides y gel de sílice.

Tajo 32.—Yeso transparente.

Predominio de cristales monoclinicos opacos (Foto. 14), y asociados en paralelo (Foto. 1).

El resto es una sal esponjosa en relación con el yeso.

Tajo 33 y 34.—Yeso triásico color carmín.

Muy distinta, se tipifica por la abundancia de cristales incipientes de cuarzo y de estroncio con él (Fotos 15 y 16). El yeso es en prismas opacos agrupados en haces, y está presente también clorita en rombos típicos.

Tajo 35.—Yeso lenticular blanco.

Hay diferencia con respecto a la fracción color carmín; aquí predominan cloritas triásicas, típicas de Ibérica, en formas exagonales y rómbicas, ilita y cerusita.



Foto. 16.—Yeso Tr. (31.300 A)

Tajo 36 y 37.—Marga verdosa.

Quedan caracterizadas las muestras por la presencia de cristales muy netos de clorita y de Xarospatakít (Foto. 17), aunque más escasos: ópalo, montmorillonita y micas.

Tajo 38.—Marga roja.

Predominio de cloritas con hábito de rombos con montmorillonita atípica muy fina.

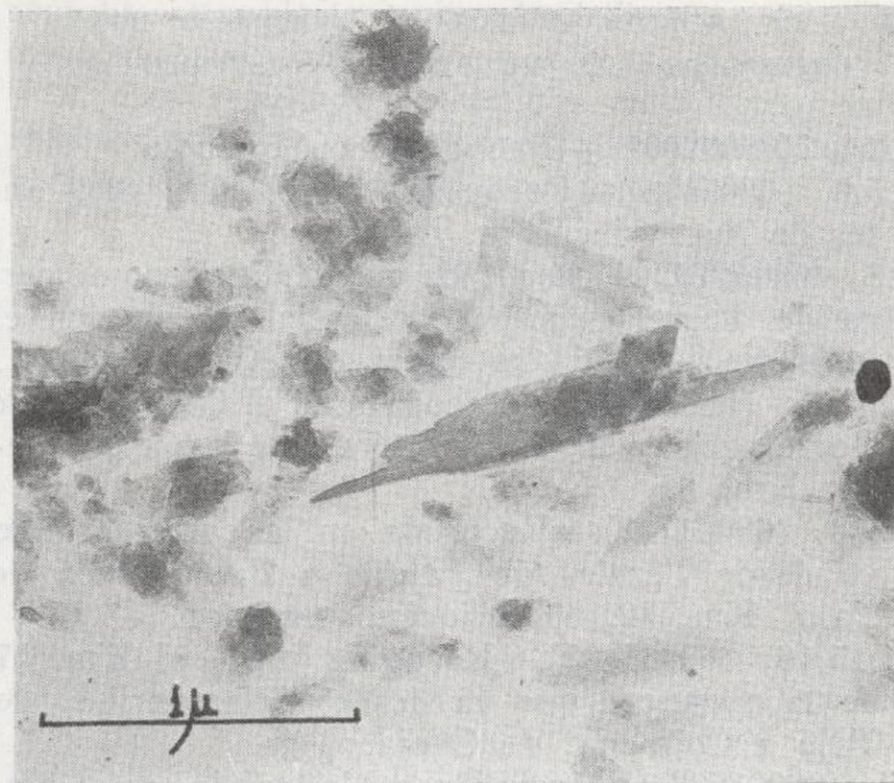


Foto. 17.—Marga verdosa. (27.600 A)

Tajo 39.—Yeso.

Al intercalarse esta muestra miocena entre las triásicas, queda caracterizada inmediatamente por la abundancia cristolmedod y hábito de la attapul-gita en cristales muy rectos. Existen sales puntuales, alguna mica fresca subangular y el yeso es tanto en flecha como en la morfología que denominamos flamígera (Foto. 18).

Tajo 40.—Yeso.

En prismas planos rectangulares, hay ópalo y cerusita.

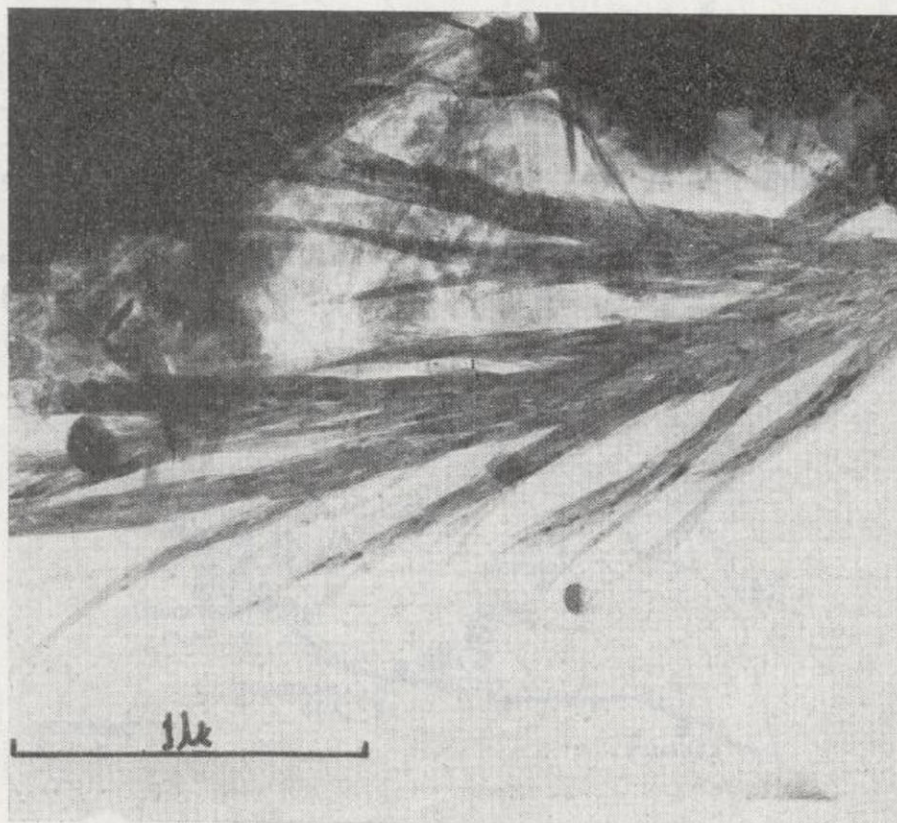
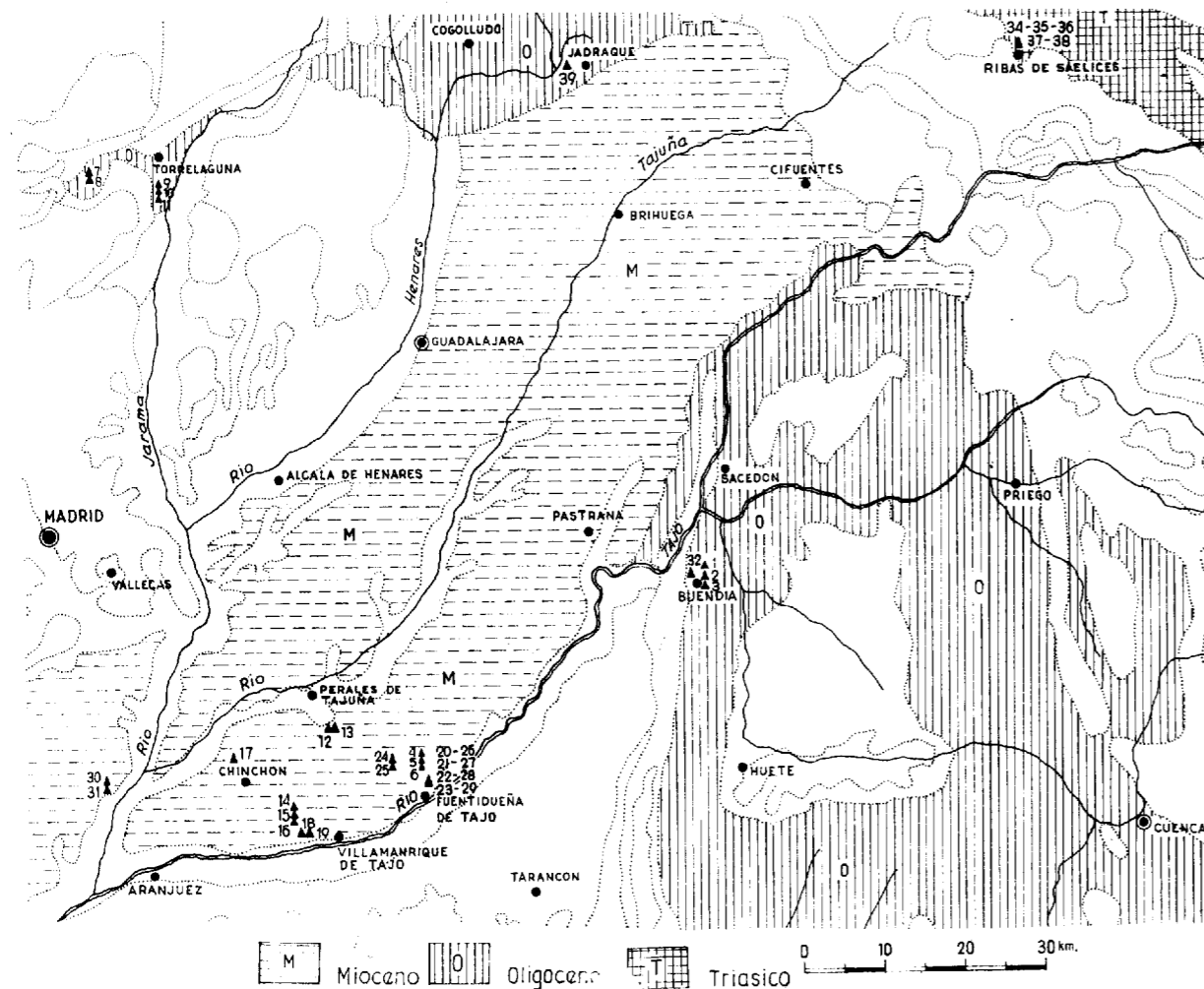


Foto. 18.—Yeso Jadraque. (31.300 A)

C) LOCALIDADES Y GEOLOGÍA DONDE SE HAN RECOGIDO LAS MUESTRAS EN ESTUDIO

- 1.2.3 (68062001).—Recogidas en Buendía.
 4.5.6 (6805178).—Recogidas en el Km. 61,2 antes de Fuentidueña de Tajo.
 7.8 (68052702).—Recogida en el Oligoceno de cerca de Torrelaguna, al oeste del pueblo, en el kilómetro 5 de la carretera que va a Redueña.
 9.10.11 (68052701).—Recogida en el Oligoceno de Torrelaguna, en la carretera que va a Redueña, Km. 8.
 12.13 (68061702).—Recogida en la carretera que va desde Perales de Tajuña a Fuentidueña de Tajo, Km. 42,100. Mioceno superior.
 14.15.16 (69061802).—Recogida junto al Km. 17 de la carretera que va desde Villamanrique de Tajo a Colmenar de Oreja.
 17 (68061803).—Recogida a la salida de Chinchón hacia Arganda, Km. 28 de la N-300, de una zona de desmontes de la nueva carretera.

- 18.19 (68061801).—Recogida en el Km. 13,5 de la carretera que va desde Villamanrique de Tajo a Colmenar de Oreja.
 20.21 (68061707).—Recogida cerca del Km. 61,2 antes de Fuentidueña de Tajo.
 22.23 (68061704).—Recogida a la salida de Perales de Tajuña, Km. 60,900, antes de Fuentidueña de Tajo.
 24.25 (68061703).—Recogida junto al Km. 56,2, antes de Fuentidueña de Tajo.
 26.27.28 (68061706).—Recogida en la misma carretera que la anterior, en el Km. 61,2.
 29 (68061705).—Recogida en el Km. 61,1 de la misma carretera.
 30.31.32 (68030601).—Recogida en la Cuesta de la Reina, antes de llegar a Aranjuez, Km. 37,3.
 33.34.35.36.37.38.—Recogidas en el Keuper de Ribas de Saelices.
 39.—Recogidas en el Oligoceno de Jadraque
 40.—Recogidas en el Keuper de Torralba.



CONCLUSIONES

1. Empleando la mezcla de: 8-hidroxiquinoleína, ácido tánico y tionalida, y trabajando a pH = 5,7, se consigue la determinación de unos 14 elementos, tanto macroconstituyentes como minoritarios, contenidos en 40 muestras de yesos y margas yesíferas recogidas en la cubeta del Tajo y ordenadas estratigráficamente de muro a techo. Se aplica a los concentrados la técnica espectroquímica.

2. Se emplea como colector el aluminio. Los concentrados se mezclan con óxidos de yterbio, para los elementos más fijos, y de cadmio, para los volátiles, ambos empleados como patrones internos.

3. La diferencia estratigráfica queda confirmada por las características mineralógicas descritas en el texto, y que podemos sintetizar para los triásicos respecto de los demás, en la presencia de cloritas, xarospatakit, jacintos incipientes y abundancia de estroncio, no poseyendo attapulgitina ni sepiolita. Entre los oligocenos y miocenos de la cubeta hay menores diferencias.

4. El calcio existe como único macroconstituyente en los yesos muy puros, sean: espejuelo, fibroso sacaroideo o nodular.

Es muy significativa la escasez de Na en las muestras, que corresponde a una deposición endorreica de tipo continental, con emigraciones de sales solubles. La presencia de Si, Mg y Al está completamente de acuerdo con la de los minerales

sepiolita-attapulgitina y montmorillonita, de zonas miocenas, así como la de caolinitas y moscovita.

5. Los resultados obtenidos en nuestros laboratorios coinciden, muy aproximadamente, con los revisados en la bibliografía consultada.

Sección de Espectroanálisis
 del Departamento de Química Analítica
 (C. S. I. C. y Facultad de Ciencias)
 Madrid

BIBLIOGRAFÍA

- (1) C. L. GRANT. «The Spex Speaker» (Spex Industries, Inc.), 6, Núm. 3 (1961).
- (2) R. L. MITCHELL, y R. O. SCOTT, «Appl. Spectry.», 11, página 6 (1957).
- (3) G. E. HEGGEN y L. W. STROCK, «Anal. Chem.», 25,
- (4) P. CHICHILO; A. W. SPECHT, y C. W. WHITTAKER, «J. Ass. Offic. Agr. Chem.», 38, pág. 903 (1955).
- (5) E. F. CRUFT y J. HUSLER, «Anal. Chem.», 41, página 175 (1969).
- (6) N. M. STRAKHOV, Méthodes d'étude des roches sédimentaires, Moscou, «An. S. Inf. Geol.», tomo 2 (1957-1958).
- (7) G. BROWN, The X-ray identification and crystal structures of Clay Minerals. «Mineralogy Society», London (1961).
- (8) E. F. CRUFT y D. L. GILES, «Econ. Geol.», 62, página 406 (1967).

Matière organique dans les roches cuprifères de Basse Silésie (Pologne)

par I. SZCZEPKOWSKA-MAMCZARCZYK

Les études des roches cuprifères de la Basse Silésie, entreprises en 1963 à l'initiative et sous la direction de M. Hubert Gruszczyk, dr. ing., chef de la Chaire des Gisements de minerais à l'Académie des Mines et de la Métallurgie de Cracovie, ont signalé des teneurs importantes en charbon organique. Dans le but d'identifier la matière organique et préciser son rôle dans le processus de la minéralisation du cuivre ainsi que pour établir les rapports génétiques, on a entrepris de définir la nature de cette matière et surtout de préciser si son caractère est allachtonohumeux ou si ce serait plutôt une matière sapropélienne formée à la suite de la bituminisation, ou enfin est ce qu'elle représente d'autres catégories des bitumes.

Les échantillons pour les essais provenaient des chantiers d'exploitation accessibles à l'époque où ont été entrepris les essais. Les échantillons ont été choisis selon l'importance de la teneur en charbon organique dans les schistes cuprifères ainsi que selon la détermination qualitative de la teneur en bitumes.

Le choix a été fait essentiellement en fonction de la corrélation entre la teneur en cuivre et en charbon organique, établie préalablement (4), (5). Ces critères adoptés, l'on avait soumis à l'examen de la teneur en matière organique 22 échantillons de roches cuprifères, dont 16 échantillons de schistes, 3 échantillons de roches carbonatiques, un échantillon moyen et un échantillon concentré provenant des essais de traitement au laboratoire.

L'analyse chimique de ces échantillons a démontré une teneur en éléments essentiels (Al_2O_3 , SiO_2 , CaO_2 et MgO), typique pour les diverses catégories des roches.

Comme la méthode microscopique-consistant dans l'examen de la matière organique des minerais cuprifères dans un faisceau lumineux tra-

versant l'échantillon et réfléchi-c'est avérée inefficace, il fut nécessaire d'adopter des méthodes d'investigation prévues pour la détermination des bitumes et surtout des soit-disant pyrobitumes. On avait donc recouru à la distillation thermique, à l'analyse élémentaire, à l'extraction au chloroforme, à la séparation chromatographique des extraits chloroformiques, à la détermination des coefficients de réfraction des extraits, à l'analyse spectrographique, etc.

C'est la méthode de détermination du volume de l'huile de schiste selon Fischer-Schröder et celle de l'extraction au chloroforme dans l'appareil Soxhlet qui furent adoptées comme méthodes de base.

Les analyses chimiques ont démontré que les échantillons des schistes cuprifères se caractérisent par des teneurs en Cu, Corg, Fe, Cr, Ni, Mo, Sn, Ca et Ag plus importantes par rapport aux teneurs en ces éléments dans les échantillons des carbonates et de grès. Ces résultats confirment les observations antérieures (4), (5), (6), démontrant que le charbon organique et les éléments métalliques apparaissent en quantité majeure dans les gisements schisteux.

Les déterminations de l'huile de schiste obtenues des échantillons des roches cuprifères au cours de la distillation ont été effectuées selon la méthode de Fischer-Schröder (7). La teneur en pyrobitumes variait entre 0,0 et 3,4 %, les teneurs plus importantes en ces éléments référant aux échantillons des roches schisteuses.

Les résultats de l'analyse élémentaire ont démontré la présence du carbone, de l'hydrogène, du soufre et du nitrogène.

La teneur en carbone et hydrogène a été déterminée par la méthode Sheffield selon la Norme Polonaise PN-59/C-04339. La teneur en nitrogène a été établie selon la méthode Kjeldahl (7),

tandis que pour la définition de la teneur en soufre organique dans les bitumes obtenues par l'extraction au chloroforme l'on a adopté la combustion selon la méthode Groth-Krekeler (11).

Les teneurs en éléments analysés variaient dans les limites ci-dessous :

C organique	0,00	11,88 %
H ₂	0,18	2,02 %
S organique	0,001	0,10 %
N ₂	0,017	0,61 %

Le rapport C/H calculé correspondait pour la plupart aux valeurs calculées pour les huiles de schiste obtenues de schistes bitumineux des niveaux carbonifères.

Pour préciser plus étroitement la bituminosité des échantillons des minerais cuprifères examinés l'on avait procédé aussi à leur extraction au chloroforme dans l'appareil Soxhlet (3). On a établi ainsi la présence des bitumes solubles dans le

TABLEAU 1

La teneur en cuivre et éléments organiques dans les échantillons des roches cuprifères de la Basse Silésie (Pologne)

No de l'échantillon	Cat. de roche	Teneur, % pondérale				
		Cu	C _{org} (*)	H ₂	Huile de schiste	Bitume A
1	Schisteuse	1,3	4,8	0,5	0,8	0,3
2	Schisteuse	13,9	9,8	2,0	3,4	0,7
3	Schisteuse	36,8	6,3	0,5	2,2	0,4
4	Schisteuse	7,5	4,3	0,4	1,1	0,3
5	Schisteuse	4,4	3,7	0,4	1,4	0,1
6	Schisteuse	6,7	4,7	0,6	1,8	1,8
7	Schisteuse	12,5	4,7	0,2	0,0	0,2
8	Carbonatique	1,8	0,3	0,2	0,0	0,0
9	Schisteuse	7,1	4,0	0,5	0,0	0,6
10	Schisteuse	11,4	8,9	0,7	2,4	0,6
11	Schisteuse	1,2	non établie	1,8	2,4	0,6
12	Schisteuse	9,0	6,0	1,5	1,7	0,4
13	Carbonatique	1,0	1,0	0,4	0,5	0,3
14	Schisteuse	11,5	10,5	1,7	2,1	0,5
15	Moyenne	2,3	1,3	0,6	0,4	0,2
16	De grès	1,4	0,3	0,01	0,3	0,1
17	Schisteuse	3,5	2,8	0,9	0,5	0,2
18	Carbonatique	0,7	0,4	0,1	0,0	0,01
19	Concentrée	10,0	5,7	0,5	0,5	0,3
20	Schisteuse	3,7	4,9	0,4	0,4	0,6
21	Schisteuse	3,5	5,2	0,3	0,3	0,4
22	Schisteuse	4,4	5,0	0,4	0,6	0,4

(*) Les teneurs en carbone organique constituent la moyenne des résultats obtenus des analyses élémentaire et chimique.

chloroforme en quantité de 0,07-1,77 %. Les teneurs plus importantes caractérisent aussi les échantillons de roche schisteuse ; la teneur moyenne dans ce cas est de 0,45 %.

Dans le tableau 1 sont comparés les résultats des déterminations des teneurs en Cu, carbone organique, bitumes, hydrogène, huile de schiste, et bitume A.

Les résultats des analyses permettent de conclure que dans les échantillons des schistes cuprifères d'une teneur plus importante en Cu et carbone organique on avait établi des plus importantes teneurs en huiles de schiste ou en bitume. A ou bien en ces deux éléments et en hydrogène. Dans les échantillons de carbonate et de grès, se caractérisant par une teneur en Cu et carbone organique plus réduite, les concentrations de bitumes et d'hydrogène sont peu importantes ou nulles.

On a aussi procédé à la séparation chromatographique de l'extrait chloroformique des échantillons des roches cuprifères sur le papier buvard selon la méthode B. Gondek (2).

On avait étudié la présence des certaines groupes de carbonates dans les solutions des éléments chimiques élués au dioxane, en déterminant les coefficients de réfraction dans un réfractomètre.

Ainsi on a pu établir la présence des matières organiques qui réduisent le coefficient de réfraction n_D^{20} du dioxane. Les résultats obtenus sont présentés dans le tableau 2.

Comme il ressort des données dans le tableau 2, pour les extraits différents, les volumes de la matière absorbée par le papier-buvard variaient selon la structure chimique des composés qu'elle contenait.

C'est pourquoi l'on a pu constater des concentrations différents de la matière sur 1 m² du chromatogramme, donc des pourcentages différents des composés élués dans 0,1 ml. de dioxane.

Malgré ces différences, les variations du coefficient de réfraction sont perceptibles quoique insuffisantes pour une détermination précise du groupe des hydrocarbures contenus dans la matière. Comme on sait, ce sont les hydrocarbures saturés, les paraffines —qui se caractérisent par un coefficient de réfraction n_D^{20} minimum suivent ensuite par ordre croissant: les oléfines, les cycloparaffines et enfin les hydrocarbures aromatiques d'un coefficient de réfraction maximum.

En même temps le coefficient de réfraction augmente avec l'augmentation du poids moléculaire des hydrocarbures.

L'augmentation ou la réduction de la réfraction de la lumière dans les éluats obtenus, par rapport à la solution pure, peuvent témoigner de la présence d'un groupe des hydrocarbures déterminé.

TABLEAU 2

Résultats de la détermination des coefficients de n_{D20} des éluats de dioxane

No d'ordre des sections successives du chromatogramme	Réfraction		n_{D20}			
	No de l'échantillon	20	21	22		
	Volume de la matière bitumineuse en g/cm ² du chromatogramme	0,00013	0,00021	0,00018	0,0003	0,0003
	% pondéral de la matière bitumineuse dans le dioxane	0,107	0,033	0,028	0,047	0,047
0	1,4118	1,4212	1,4207	1,4225	1,4225	
1	1,4419	1,4212	1,4208	1,4226	1,4222	
2	1,4120	1,4212	1,4212	1,4224	1,4223	
3	1,4120	1,4212	1,4216	1,4228	1,4225	
4	1,4120	1,4213	1,4217	1,4226	1,4226	
5	1,4120	1,4212	1,4219	1,4223		
6	1,4120	1,4212	1,4220			
7	1,4120		1,4221			
8	1,4219					
9	1,4219					
10	1,4219					

TABLEAU 3

Déteçtibilité de diers éléments ainsi que les longueurs des lignes analytiques selon A. K. Rousenow (8)

No d'ordre	Élément	Longueur de ligne analytique AD	Déteçtibilité en % pondéraux
1	Ag	3880,7	0,0003
2	Al	3082,1	0,0003
		3092,7	0,0001
3	Ca	3179,3	0,01
		3158,9	0,04
4	Co	3453,5	0,0003
5	Cu	3247,5	0,0003
		3273,9	
6	Fe	3220,6	0,0001
7	Mg	2852,1	0,0001
8	Mo	3170,3	0,0001
9	Ni	3050,8	0,0001
10	Si	2881,6	0,0001
11	V	3183,9	0,0001
		3185,4	
12	Zn	3282,3	0,001

Le coefficient de réfraction de la lumière du dioxane utilisé pour l'éluat constituait $n_{D20} = 1,4224$. Dans le cas examiné une réduction du

n_{D20} du dioxane a eu lieu pour les échantillons nos 20 et 21. Pour l'échantillon no 22 fut observée une augmentation minime du n_{D20} du dioxane, surtout dans la section médiane du chromatogramme.

Les résultats obtenus sont insuffisants pour la détermination des groupes des hydrocarbures se manifestant dans les éluats et n'admettent qu'une conclusion générale que dans le cas analysé on a affaire surtout aux matières réduisant le coefficient n_{D20} du dioxane.

Une comparaison des résultats des analyses chimiques des échantillons examinés avec les résultats des définitions de la teneur en éléments organiques a permis de constater que les teneurs en traces de certains éléments augmentent avec l'augmentation de la teneur en C organique et surtout en bitume A (soluble dans le chloroforme). Ces éléments, se manifestant surtout dans le minerai schisteux vont être peut-être, adsorbés par le matériel bitumineux ou font partie des combinaisons organométalliques (9). Selon certains chercheurs (5), le vanadium, le molybdène, le rhénium et, partiellement, le nickel se concentrent dans les matières organiques dans les conditions de réduction. Pour vérifier cette thèse on a procédé à la séparation de l'extrait chloroformique (bitume A) selon la méthode chromatographique B. Gondok (2) sur la papier-buvard. Les bandes de

papier buvard ont été coupées après le traitement en longueurs de 1 cm., placées dans le cratère des électrodes de carbone et soumises à l'analyse spectrographique (4). Les lignes analytiques ont été choisies d'après A. K. Rusanov (8). L'analyse a été effectuée dans les longueurs limitées entre 2775 Å et 3625 Å.

Dans l'extrait chloroformique de bitume A on a découvert la présence des éléments ci-contre: Cu, Ag, Zn, Co, Ni, Fe, Al, Ca, Mg, Si, V. Pour déterminer les teneurs en éléments précités on a adopté l'échelle SFD proposée par M. Kler et permettant d'établir les valeurs numériques de noircissements, correspondant aux teneurs des différents éléments. Grâce à cette échelle on peut définir le manière semi-quantitative, avec une erreur relative de $\pm 50 - 80\%$, la concentration des traces d'éléments.

En se servant de l'échelle SPD on a établi jusqu'ici les rapports des diverses déterminations aux concentrations de l'élément analysé, présentés dans le tableau 4.

TABLEAU 4

No d'après l'échelle de référence SPD	Concentration des éléments
1	A la limite de déteçtibilité.
2	2 fois plus grande que celle, à la limite de déteçtibilité.
3	5 fois plus grande que celle à la limite de déteçtibilité.
4	Déplacement d'un ordre de grandeur.
5	Déplacement d'un ordre et demi (1 1/2 de grandeur).
6	Déplacement de deux ordres.
7	Déplacement de trois ordres.
8, 9 et 10	Détermination de principaux éléments. No 10 correspond à la concentration maximum de l'élément principal.

Ces données préliminaires ainsi que l'analyse des lignes des éléments les plus intenses permettent de déterminer l'ordre de concentration des éléments. On a effectué selon cette méthode l'analyse des chromatogrammes obtenus par l'extraction au chloroforme de plusieurs échantillons de minerai schisteux. Le volume de la matière bitumineuse répartie sur les bandes de papier-buvard constituait de 0,0033 à 0,0081 g.

On a établi ainsi la présence des éléments suivants dans les limites de 0,008-0,8 %. (Voir tableau 5).

TABLEAU 5

Éléments	Teneur en %
Ca...	0,01 — 0,8
Mg...	0,008 — 0,1
Si...	0,008 — 0,05
Cu...	0,008 — 0,03
Zn...	0,008 — 0,01
Al...	0,0008 — 0,03
Fe...	0,0008 — 0,005
Ag...	0,0008 — 0,005
Ni...	0,0008 — 0,005
V...	0,0005 — 0,0003
Co...	0,0008 — 0,0005

Pour établir la composition chimique de l'huile de schiste on a procédé à l'analyse du produit obtenu par dégazage de 4,5 kg. d'échantillons des schistes cuprifères (20), (21), (22). Comme produits de dégazage on a obtenu de cette manière: l'huile de schiste, le gaz primaire, l'eau et le semi-coke.

Lors des essais on a établi qu'au cours du processus de la pyrolyse de l'huile de schiste a lieu une décomposition des hydrocarbures, accompagnée d'un dégagement des produits analogues à ceux obtenus dans les mêmes conditions au cours de la distillation du pétrole, et notamment: du kérosène, des huiles d'un point d'ébullition au-dessus de 300° C, de la paraffine, de l'asphalte, des résines, des éléments acides et basiques. Les teneurs en ces éléments sont analogues aux teneurs des produits de la pyrolyse des schistes bitumineux des Carpathes (1) ainsi qu'aux formations sapropéliennes du Bassin Houiller de Silésie et de Cracovie (10). L'indice positif (+ 15,3) de viscosité des huiles d'un point d'ébullition au-dessus de 300° C témoigne d'une composition mixte sapropélienne —humeuse de la matière organique.

Les résultats des études ont permis donc d'établir le caractère sapropélien-humeux de la matière organique apparaissant dans les roches cuprifères de la Basse-Silésie, ainsi que de déterminer ses rapports avec les métaux.

BIBLIOGRAPHIE

- (1) J. BADAŁ, J. GRUDZIEN: *Wyniki Badań Luźków bitumicznych obszaru Bezmiechowa-Monasterzec*, Biul. «Inst. Geol.», VI, 1961, Warszawa.
- (2) B. GONDEK: *Określenie jakościowe śladowych bituminów w próbkach z wierzeń głębokich za pomocą rozdzielu chromatograficznego*, Przegł. «Geol.», 1961, Warszawa.
- (3) J. GRUDZIEN: *Sprawa z wykonania badań odwiertów dla Stacji Świętokrzyskiej*, Zakł. «Wyk. Prod. Uboczn. Inst. Przer. Węg.», 1962, manuskrypt.
- (4) Cz. HARANCZYK: *Correlation between Organic Carbon, Copper and Silver Content in Techstein Copper bearing Shales from the Lubin-Sieroszowice Region (Lower Silesia)*, «Bull. de l'Acad. pol. des sci. en. geol.», 1961.
- (5) — — *Wysycenie sarki siarczkowej, S²⁺, miedzią w kruszczach osadowych, Rudy i Metale Nieżelazne*, 1966, Katowice.
- (6) E. KONSTANTYNOWICZ, J. TOMASZEWSKI, W. ZIMNY: *Złoże Rud miedzi Strefy Przedsudeckiej*, 1962, Katowice.
- (7) B. ROGA, I. WNEKOWSKA: *Analiza palivo stalych*, 1952, Katowice.
- (8) A. K. RUSANOW: *Analiza widmowa rud i mineralów*, 1954, Warszawa.
- (9) J. SZCZEPKOWSKA-MAMCZARCZYK: *Możliwości oznaczania pierwiastków rzadkich w chromatografii bituminów*, *Technika Poszukiwań*, 1968, Warszawa.
- (10) S. TERTIL, R. ZIELENIWSKI, J. GRUDZIEN: *Analiza techniczna prasmoly z utworów sapropelowych*, «Prace Głównego Inst. Górń.», 1952, Manuskrypt.
- (11) L. ZERBE: *Mineralöl und Verwandte Produkte*, 1952, Springer.

INFORMACION

XV COLLOQUIUM SPECTROSCOPICUM INTERNATIONALE (*)

INTRODUCCIÓN

Durante los días 26 al 30 de mayo de 1969 se celebró en Madrid el XV Colloquium Spectroscopicum Internationale.

Fue organizado por el Grupo Espectroquímico de la Real Sociedad Española de Física y Química, bajo los auspicios del Consejo Superior de Investigaciones Científicas.

La Junta Organizadora del XV C. S. I., en visita realizada con tal fin, ofreció la Presidencia de Honor a S. E. Don Francisco Franco Bahamonde, Jefe del Estado Español, quien tuvo la amabilidad de aceptarla con emotivas palabras para los investigadores espectroquímicos españoles.

La Comisión de Honor estuvo formada por los Excelentísimos Señores Ministros de Asuntos Exteriores, Educación y Ciencia, Industria, Información y Turismo y por el Excelentísimo Señor Presidente del Consejo Superior de Investigaciones Científicas.

En el año 1965, en la ciudad de Exeter (Inglaterra), y durante la celebración del XII C. S. I., se acordó por unanimidad de los Delegados Nacionales, que el XIII C. S. I. se celebrase en España, durante el año 1967. Este honor y derecho se cedió, posteriormente, a Ottawa, a petición de los científicos canadienses, que deseaban celebrar al mismo tiempo el centenario de la independencia de Canadá. Así, el XIII C. S. I. se celebró en Ottawa (Canadá) y el XIV, en Decebre (Hungría) durante el mismo año.

El hecho de celebrarse en España por vez primera una manifestación científica de esta naturaleza, implicaba una gran responsabilidad. Conscientes de ella, empezamos a trabajar con varios años de anticipación en la planificación, programación y organización del XV Colloquium Spectroscopicum Internationale.

La información se inició sobre unos 8.000 especialistas de todos los continentes, con una circular enviada el año 1967. Posteriormente, y de una manera constante y progresiva se mantuvo contacto con los especialistas, mediante circulares, tarjetas, fichas, boletines, programas, etc., conducentes

(*) E. Asensi Alvarez-Arenas, Secretario General del XV C. S. I.

a crear un clima apropiado. Todo este abundante material fue remitido a los interesados en el idioma por ellos solicitado, siempre de acuerdo con los cuatro oficiales del Congreso (español, francés, inglés y alemán).

Se seleccionó a once especialistas de renombre universal para que pronunciaran las Conferencias Plenarias, de acuerdo con temas rigurosamente elegidos. En cuanto a las Comunicaciones Científicas se concedió el plazo del 30 de octubre de 1968 como fecha tope para su presentación a la Comisión Científica. La selección previa de los trabajos permitió tener preparado antes del Congreso, para entregar a los participantes al mismo, el volumen de Resúmenes correspondiente, además de otras publicaciones.

Junta organizadora del XV C. S. I.

Presidente General: J. M. López de Azcona, Instituto Geológico y Minero.

Secretario General: E. Asensi Alvarez-Arenas, Instituto de Química Física C. S. I. C.

Tesorero: F. Gómez Ruimonte, Instituto de Química Física C. S. I. C.

Comisión científica: Presidente: F. Burriel Martí, Universidad de Madrid; Vicepresidente: J. Morcillo Rubió, Universidad de Madrid; Secretario: C. Alvarez Herrero, Departamento de Química Analítica, Universidad de Madrid; Vocales: F. Delibes Setién, Empresa Nacional del Aluminio (Valladolid); M. Font Altaba, Universidad de Barcelona; M. T. Dorado López, Centro Nacional de Investigaciones Metalúrgicas; A. Hidalgo Gadea, Instituto de Óptica «Daza de Valdés»; E. Llorente Gómez, Escuela Técnica Superior de Ingenieros de Minas; A. Sampedro Piñero, Instituto de Química Física, C. S. I. C.

Comisión Organizadora: Presidente: F. Alvarez González, Junta de Energía Nuclear; Vicepresidente: M. Roca Adell, Junta de Energía Nuclear; Secretario: J. P. Díaz-Guerra González, Junta de Energía Nuclear; Vocales: S. García Blanco, Instituto de Química Física, C. S. I. C.; J. L. Jiménez Seco, Centro Nacional de Investigaciones Metalúrgicas; M. I. Sainz Barigüeta, Centro Nacional de Investigaciones Metalúrgicas.

Comisión exposición: Presidente: A. Camuñas Puig, Instituto Nacional de Técnica Aeroespacial; Secretario: D. de Celis Peña, Instituto Nacional de Técnica Aeroespacial.

NOTAS SOBRE EL COLOQUIO

El XV Colloquium Spectroscopicum Internationale tuvo lugar en los locales del Consejo Superior de Investigaciones Científicas, situados en Serrano, números 113-123, en donde se instalaron las Salas para las Sesiones Científicas, Secretaría, Recepción, Tesorería y los servicios correspondientes a Banca, Estafeta de Correos, Agencia de Viajes, Seguro Turístico y Servicio Médico. Un conjunto de azafatas uniformadas, conocedoras de los cuatro idiomas del Congreso, se ocuparon de atender a los participantes.

A este Congreso han asistido más de 600 científicos, que representaban a 27 países de los cinco continentes. Se han presentado 213 Comunicaciones Científicas, y se han pronunciado 11 Conferencias Plenarias.

La Sesión Inaugural, celebrada el día 26 de mayo, tuvo lugar en el Salón de Actos del Consejo Superior de Investigaciones Científicas. Fue presidida por el Director General de Enseñanza Superior, D. Federico Rodríguez, que ostentaba la representación del Ministro de Educación y Ciencia; Profesor Lora Tamayo, Presidente del Consejo Superior de Investigaciones Científicas; Profesor López de Azcona, Presidente del XV Colloquium Spectroscopicum Internationale, y otras personalidades nacionales y extranjeras.

El Dr. A. C. Menzies, Presidente de la Comisión Permanente Internacional, habló sobre la importancia de los Coloquios Espectroquímicos, siguiéndole en el uso de la palabra el Dr. Török, Presidente del XIV C. S. I. El Dr. J. M. López de Azcona disertó sobre los temas del XV C. S. I., y el Profesor Lora Tamayo se refirió a la Espectroscopía y la investigación. Finalmente, el delegado del Ministro de Educación y Ciencia declaró inaugurado el XV C. S. I. en nombre del Jefe del Estado.

A continuación, y en los jardines del C. S. I. C., los asistentes fueron obsequiados con una copa de vino español, mientras presenciaban la actuación de la Tuna Universitaria de la Facultad de Derecho de la Universidad de Madrid.

El acto de Clausura, celebrado el 30 de mayo, estuvo presidido por el Director General de Minas y Combustibles, don Enrique Dupuy de Lôme, que ostentaba la representación del Ministro de Industria, y al que acompañaban el Presidente del XV C. S. I., profesor López de Azcona, el Vicepresidente del Consejo Superior de Investigaciones Científicas, Don Antonio Rius Miró y otras personalidades.

El Secretario General del Coloquio, Doctor Asensi Alvarez-Arenas, intervino en primer lugar para hacer un resumen del mismo, y de lo que había significado para el desarrollo de esta ciencia; después, el profesor Kaiser, figura destacada de la espectroscopía alemana, elogió la perfecta organización de este Congreso, deseando el mismo éxito para el próximo Coloquio Internacional, que se celebrará el año 1971 en la ciudad de Heidelberg. El profesor López de Azcona comentó en su intervención los temas más importantes tratados, destacando los relativos a las fuentes de excitación y las aportaciones realizadas en el campo de la geoquímica. Finalmente, el Director General de Minas

clausuró el Coloquio, tras agradecer la asistencia a él de tantos y prestigiosos científicos, y después de destacar la importancia que esta ciencia tenía como arma indispensable para la investigación pura y aplicada, en los diversos campos de la geología, tecnología espacial, minera, metalúrgica, etc.

Durante el citado Acto de Clausura, el Presidente de la Academia de Doctores de Madrid, Doctor Masaveu, impuso las Medallas de Académicos Correspondientes a los Doctores Kaiser (Alemania), Menzies (Inglaterra) y Loeuille (Francia). El Dr. Menzies, en nombre de los tres homenajeados, agradeció la distinción que se les otorgaba.

Nota destacada del XV C. S. I. fue la creación, por la Fábrica Nacional de Moneda y Timbre, de un sello conmemorativo por un valor facial de 1,50 pesetas, del que se editaron ocho millones de ejemplares, puestos a la venta el mismo día en que se inició el Coloquio. El sello, a tres colores, muestra el espectro solar como fondo y superpuesto el nombre completo del Congreso.

Es de destacar que durante los días de celebración del XV C. S. I. funcionó un servicio médico de urgencia, que con carácter gratuito atendía a todos los participantes que requiriesen sus servicios. Así como la implantación de un Seguro Turístico para todos los participantes, cuyo justificante de la póliza se entregó con la documentación correspondiente. Dicho seguro cubría las modalidades de robo, accidentes y enfermedades con un plazo de validez del 25 de mayo al 1 de junio, siendo el plazo del 19 de mayo al 1 de junio para los participantes a la excursión pre-colloquium.

En el Aula Magna del Consejo Superior de Investigaciones Científicas se instalaron los correspondientes puestos receptores de traducción simultánea para los idiomas oficiales del Congreso, y que fueron utilizados para determinados actos, tales como Sesión Inaugural y de Clausura, Reunión de Delegados Nacionales y Conferencias Plenarias.

Como es costumbre, y a continuación de una de las Sesiones Científicas, se celebró la Reunión de Delegados Nacionales, así como la Reunión de la Comisión de Espectroquímica de la Unión Internacional de Química Pura y Aplicada.

PROGRAMA GENERAL

El programa definitivo, editado para el Congreso, constó de 111 páginas con una cubierta, al igual que las demás publicaciones del XV C. S. I., en color, representativa de la estatua de Neptuno y la Iglesia de San Jerónimo el Real como fondo.

Esta publicación comprende la normativa y actividades del Congreso con información, en español e inglés, y así como detalles de los actos sociales generales y programa especial para señoras. En la parte científica se incluyeron la situación de las diversas salas de trabajo y los títulos de las Comunicaciones Científicas y horarios de las sesiones de trabajo, con los nombres de los Presidentes de éstas.

Actos Científicos

Se pronunciaron once Conferencias Plenarias, cuyos títulos y autores son los siguientes: M. Roubault: Le dosage des éléments des traces dans les roches et les minéraux par les méthodes spectroscopiques. L. R. Mischell: Trends in applied geochemical and biogeochemical analysis. H. Kaiser: Physik und Technik von Funkenentladungen als Spektrochemische Lichtquelle. B. F. Scribner: New types of spectrometric standard reference materials and their accurate characterization. M. J. Ramírez: Applications of atomic-absorption flame photometry in geochemistry. L. H. Ahrens y H. Michaelis: The role of optical spectrochemical and X ray fluorescence methods in the study of the composition of meteorites. S. L. Mandelstam: The laser spark as spectrochemical tool. E. Plsko: Bedeutung einiger Eigenschaften der photographischen Schicht für die Verbesserung des Nachweisvermögens bei der spektrochemischen Analyse. G. Milazzo: Spectrochemical analysis in the vacuum ultraviolet (VUV or schumann region). T. Török: Einige Probleme der photographischen auswertung der Emissionsspektren. A. H. Gillieson: Infrared spectroscopy of minerals.

El número de Comunicaciones Científicas fue de 213, agrupadas en 35 Sesiones de Trabajo de tipo clásico con proyección de diapositivas y márgenes de discusión apropiados. Estas sesiones cubrieron las especialidades de Espectroscopía de Emisión, Espectrometría de Rayos X, Espectroscopía Molecular Infrarroja, Fotometría de Llama, Espectrofotometría de Absorción Atómica, Espectrometría de Masas y Gamma.

Los temas preferentes de la reunión se referían a: aumento de la sensibilidad y del campo espectral de las emulsiones fotográficas, aplicaciones geoquímicas y cosmoquímicas del análisis espectroquímico, efecto estructural en la emisión espectral y circuitos de excitación.

Es verdaderamente difícil realizar una síntesis de carácter crítico de las Comunicaciones Científicas presentadas al XV C. S. I., y que permita valorar las aportaciones más estimables. Esta dificultad proviene del elevado número de comunicaciones aceptadas, de las diferentes y numerosas especialidades que abarca el Congreso y a la proyección futura, más que presente, de algunas comunicaciones. Lo que es indudable, es que en conjunto presentaban una relevante calidad, siendo sus autores especialistas de renombre internacional, lo que se tradujo en que todas las sesiones de trabajo fuesen seguidas con gran interés y existiesen animadas discusiones.

Actos sociales

Por ser la primera vez que este Coloquio se celebra en España, la mayoría de los participantes desconocían nuestro país. Por eso los organizadores tuvieron gran cuidado al preparar una serie de actos sociales, que además de hacer amable la estancia en nuestra Patria a los participantes

al XV C. S. I., crearan el ambiente de cordialidad propicio para estrechar las relaciones humanas tan beneficiosas en todos los aspectos, y especialmente en el mundo científico.

En este orden de ideas, el lunes, día 26, después de la Sesión Inaugural, la Comisión Organizadora ofreció una Recepción a los Congresistas, con copa de vino español y exhibición de la Tuna Universitaria. El día 7, por la noche, todos los Congresistas asistieron a la recepción que en su honor dio el Excelentísimo Ayuntamiento de Madrid en los Jardines de Don Cecilio, del Buen Retiro, y donde la Comisión Organizadora del XV C. S. I. había preparado un extraordinario Concierto de Danza y Castañuela a cargo de Lucera Tena, profesora de esta especialidad en el Real Conservatorio de Madrid, que dejó profunda huella en el ánimo de los asistentes.

El miércoles 28, fue día completo de excursión, dedicado íntegramente a que conociesen, según su elección una de estas cuatro interesantes poblaciones: Toledo, Segovia, Avila y El Escorial, juntamente con el Valle de los Caídos. Además del correspondiente acompañamiento de guías y azafatas traductoras de los cuatro idiomas oficiales, las excursiones fueron dirigidas por los miembros de la Comisión Organizadora, conocedores de los lugares, lo que aseguró la perfecta organización de las excursiones.

El jueves día 29, por la noche, todos los Congresistas asistieron en el Auditorium del Ministerio de Intercambio y Turismo a un festival folklórico a cargo de los Coros y Danzas de la Sección Femenina, con actuación de los Grupos de Galicia, Aragón, Granada y Madrid, que fueron muy aplaudidos.

Por último, el viernes día 30, tuvo lugar una Cena de Despedida, según es costumbre en estos Congresos.

El programa especial para Señoras fue elaborado con el exquisito cuidado que tan distinguida representación femenina merece, y así pudieron asistir a un Desfile de Modelos de Alta Costura, excursión a Aranjuez, excursión al Castillo de Manzanares y visitas al Museo del Prado y al Palacio Real.

Independientemente de los días propios del Congreso se realizó una excursión técnico-turística de siete días de duración, y que se inició el día 19 de mayo. Esta excursión, potestativa para los Congresistas, se realizó por el sur de España, partiendo de Madrid y recorriendo Valdepeñas-Córdoba-Sevilla-Granada, para regresar por Valdepeñas a Madrid el día anterior a la iniciación del Coloquio, realizando al mismo tiempo visitas a diversas fábricas.

Exposición de Instrumentos y Material Científico

Coincidiendo con el XV C. S. I. se programó una Exposición a la que concurrieron importantes firmas comerciales europeas y americanas, con una muestra seleccionada de sus últimas producciones en Espectrofotometría de Absorción Atómica, Espectrómetros de Lectura Directa de Emisión, Fotómetros automáticos para películas y placas foto-

gráficas, Espectrómetros de Masas, Unidades o fuentes de excitación de rayos «Laser», etc.

Esta exhibición tuvo lugar en el Salón de Exposiciones del Instituto de Optica «Daza de Valdés», en donde se pudo contemplar al mismo tiempo diverso material científico relacionado con las especialidades del Congreso. Las demostraciones prácticas relacionadas ante los numerosos y constantes asistentes, constituyó un destacado éxito.

ENTIDADES COLABORADORAS

Diversas instituciones han contribuido generosamente a la Organización del XV Colloquium Spectroscopicum Internationale, bien sea con aportaciones de tipo económico o de otros tipos. Realizado bajo los auspicios del Consejo Superior de Investigaciones Científicas, recibió ayuda especial del Ministerio de Asuntos Exteriores, Ministerio de Educación y Ciencia y Ministerio de Información y Turismo. También recibió apoyos importantes de las instituciones oficiales y privadas que se relacionan a continuación: Dirección General de Relaciones Culturales. Escuela Técnica Superior de Ingenieros de Minas de Madrid. Instituto de Optica «Daza de Valdés». Instituto de Química Física «Rocasolano». Consejo de Colegios de Ingenieros de Minas. Dirección General de Industrias Químicas y de la Construcción. Instituto de Estudios Nucleares. Instituto Geológico y Minero. Junta de Energía Nuclear. Comisión Nacional de Investigación del Espacio. Instituto Nacional de Técnica Aeroespacial «Esteban Terradas». Dirección General de Promoción del Turismo. Ayuntamiento de Madrid. Agencia Meliá, S. A. Banco de Vizcaya. Compañía Española de Minas de Río Tinto, S. A. Construcciones Aeronáuticas, S. A. (CASA). Empresa Nacional del Aluminio (ENDASA). Industrias Químicas Avelló. International Nickel Ibérica Limited. S. A. Cros.

PUBLICACIONES DEL XV. C. S. I.

Las publicaciones entregadas a los Congresistas fueron las siguientes:

Programa de 111 páginas, en el que se detallaba los

actos Sociales y Científicos, así como información general del XV C. S. I.

Resúmenes de 165 páginas, con los resúmenes de las Conferencias Plenarias y Comunicaciones Científicas, así como un índice de autores.

Inscripciones de 62 páginas, en la que figuran, debidamente relacionados por países, todos los especialistas inscritos al Congreso, así como la dirección del centro de trabajo.

Bibliografía Española, de 100 páginas, con la reseña detallada de 463 trabajos de investigación espectroquímica pertenecientes a 161 autores españoles, y publicados en 18 países, agrupados por años desde 1886 a 1968, y que ponen de manifiesto la interesante aportación española a esta rama de la Ciencia.

Todas estas publicaciones tenían el mismo formato y cubierta de encuadernación ya mencionada anteriormente.

En período de ejecución, se encuentra la publicación de las 11 Conferencias Plenarias y de las 213 Comunicaciones Científicas, y que como «Actas del Congreso» irán apareciendo en diversos volúmenes y de forma progresiva con el mismo formato y encuadernación que las publicaciones citadas anteriormente.

RESUMEN

Es la primera vez que se celebra en España un Colloquium Spectroscopicum Internationale. Su edición número XV constituyó un verdadero acontecimiento en los medios científicos del país. La opinión pública fue debidamente informada de la importancia del mismo a través de los diversos medios informativos.

El número de felicitaciones recibidas del extranjero han sido numerosas, lo que evidencia que el XV C. S. I. ha constituido un éxito rotundo tanto en el aspecto científico como en el social y humano. Las Comunicaciones Científicas presentadas tienen calidad excepcional y la numerosa aportación de los científicos españoles ha estado a la altura de los países más calificados. El éxito de organización se debe a una labor conjunta de equipo, que durante tres años trabajó dura e incansablemente.

NORMAS PARA LOS AUTORES

Los trabajos que se reciban para su publicación en el BOLETÍN GEOLOGICO Y MINERO serán revisados para decidir si procede su publicación.

Los autores deberán atenerse a las siguientes normas:

Texto.

Se entregará mecanografiado a doble espacio por una sola cara y con amplios márgenes. Este texto se considerará definitivo y en él será marcada la fecha de recepción y prioridad.

Cuando en el trabajo se acompañen figuras, cuadros y fotografías, el autor deberá dejar un pequeño espacio con indicación del lugar donde han de intercalarse si es posible.

Todos los trabajos en lengua castellana irán precedidos de un breve resumen en español e inglés. Los de idiomas extranjeros lo llevarán en su idioma y también en español.

Bibliografía.

Se incluirá al final de cada trabajo la relación de las obras consultadas por orden alfabético de autores, empleándose las normas y abreviaturas usuales.

En casos excepcionales se podrá citar alguna obra no consultada.

Parte gráfica.

Los originales de figuras, cuadros y fotografías se entregarán aislados, indicándose en ellos el título del trabajo, nombre del autor y número de la ilustración. La parte gráfica será reproducida a las anchuras máximas de 80 mm. (una columna),

170 mm. (doble columna), 230 mm. (página) y 380 mm. (doble página). Las ilustraciones a escala, ésta se expresará solamente en forma gráfica con objeto de evitar errores en caso de reducir el original.

Se evitará en lo posible la inclusión de encartes, así como se reducirá a lo indispensable el número de figuras y fotografías. Todas las figuras irán numeradas correlativamente según su orden de inserción.

Pruebas.

Serán enviadas a los autores para que realicen en ellas las correcciones de carácter gramatical, así como los errores de imprenta, no admitiéndose modificaciones ni adiciones al texto original.

Las pruebas serán devueltas por el autor en el plazo máximo de quince días, pasados los cuales la Redacción decidirá entre retrasar el trabajo o realizar ella misma la corrección, declinando la responsabilidad por los errores que pudieran persistir.

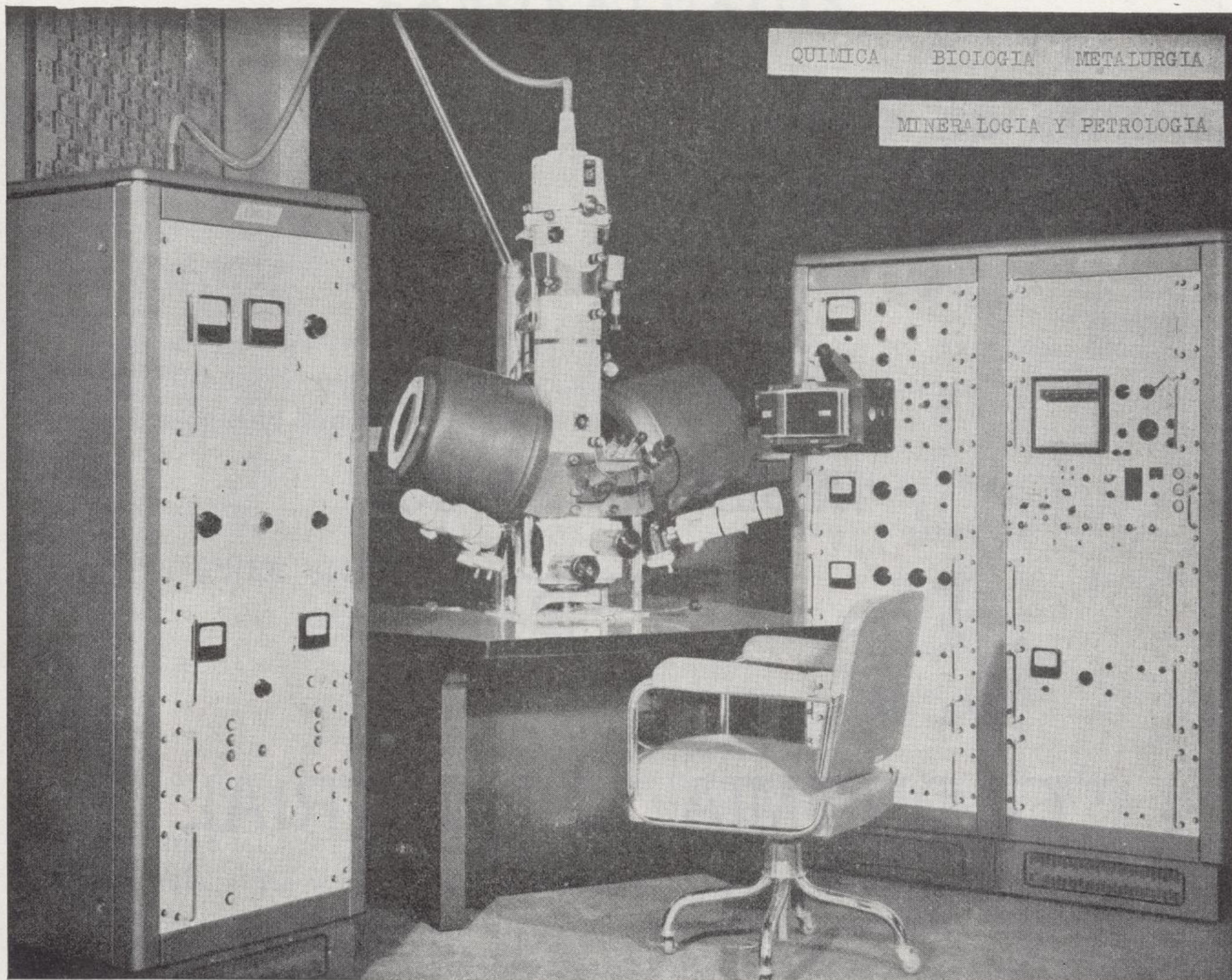
La Redacción efectuará la corrección de unas segundas pruebas, que servirán para comprobar que se han cumplido las correcciones efectuadas por el autor en las primeras.

Tiradas aparte.

Se asignan 25 tiradas aparte con carácter gratuito por trabajo publicado. Cuando el autor desee un número mayor del indicado deberá abonar la diferencia.

La Redacción del BOLETÍN introducirá cuantas modificaciones sean necesarias para mantener los criterios de uniformidad y calidad del mismo. De estas modificaciones se informará al autor,

LABORATORIO DE MICROSONDA ELECTRONICA



- ❖ Realiza análisis cualitativos y cuantitativos de zonas inferiores a 2 micrones.
- ❖ Especialmente indicada en Metalurgia para la determinación de gradientes de concentración, segregación, etc., así como en Mineralogía y Petrología.

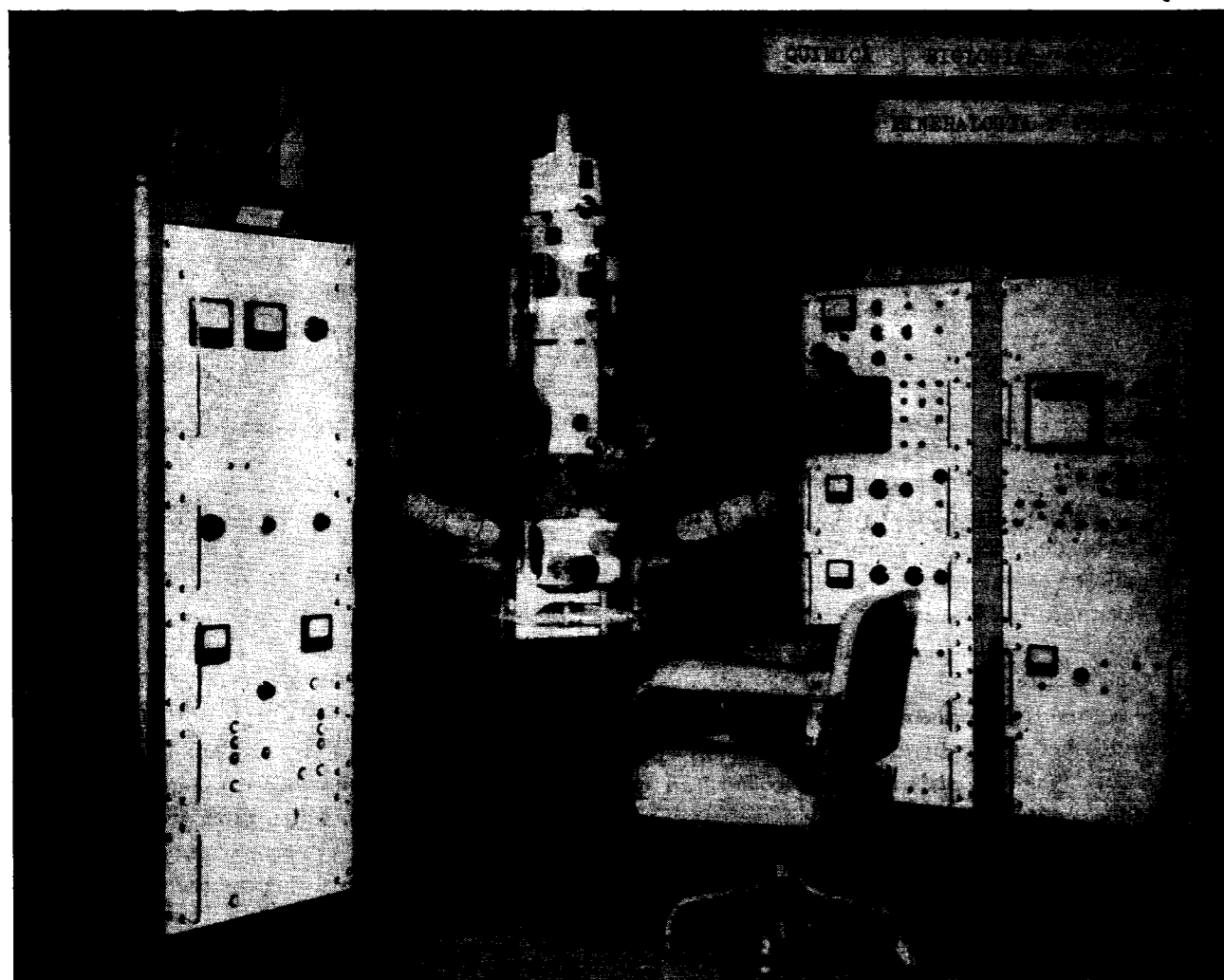
INSTITUTO GEOLOGICO Y MINERO DE ESPAÑA

Ríos Rosas, 23

Teléf. 254 22 00

Madrid-3

LABORATORIO DE MICROSONDA ELECTRONICA



- ❖ Realiza análisis cualitativos y cuantitativos de zonas inferiores a 2 micrones.
- ❖ Especialmente indicada en Metalurgia para la determinación de gradientes de concentración, segregación, etc., así como en Mineralogía y Petrología.

INSTITUTO GEOLOGICO Y MINERO DE ESPAÑA

Ríos Rosas, 23

Teléf. 254 22 00

Madrid-3

RESERVADO PARA
LA REVISTA

ECONOMIA INDUSTRIAL

ENVIE SUS MUESTRAS A ANALIZAR A LOS

**LABORATORIOS
DEL
INSTITUTO GEOLOGICO Y MINERO DE ESPAÑA**

Cuando le interese conocer la composición elemental de sus productos, encontrará grandes facilidades y ayudas si encomienda sus estudios a los laboratorios analíticos del Instituto Geológico y Minero de España.

RAPIDEZ

PRECISION

SENSIBILIDAD

ECONOMIA



Precios muy interesantes para series importantes o contratos de colaboración.

Tendrá a su servicio las técnicas más adecuadas de química clásica, espectroscopía de emisión fotográfica y automática, espectroscopía de absorción atómica, fluorescencia de rayos-X, destellómetros. Análisis microlocales con moderna microsonda.

APARATOS MODERNOS, TECNICAS ADELANTADAS.

Análisis de minerales, productos mineralúrgicos, metalúrgicos en general; toda clase de productos.

Cuando le interese el estudio de las reservas de un criadero, clasificar las partidas de materias primas, calidad de los productos que adquiera o venda, valoración de las partidas comercializadas, así como para muchos de los problemas que se le presenten en su industria, acuda a los.....

LABORATORIOS DEL INSTITUTO GEOLOGICO Y MINERO DE ESPAÑA

RIOS ROSAS, 23
MADRID-3

Tels. { 254 22 00
253 46 05



**ALUMBRAMIENTO
DE AGUAS
SUBTERRANEAS**

Sondeos hasta 1.500 mm. de diámetro y profundidades de 300 mts.

Sondas de circulación directa e inversa.

Filtros especiales que garantizan el agua limpia de arena.

Instalaciones completas de pozos y bombas sumergibles.

Equipos propios de aforo y limpieza.

Reacondicionamiento de pozos arenados.

Testificación eléctrica (PS y Resistividad).

Acidificaciones.

AGUA Y SUELO, S. A.

Avda. del General Perón, 22-20
Teléfonos 253 07 56 y 254 79 27

SONDEOS DE RECONOCIMIENTO

Sondas LONGYEAR con equipos de perforación «Wire-Line System».
Testiguo continuo en diámetros de 36 mm. a 143 mm.
Sacamuestras especiales a percusión.
Medidores de inclinación y acimut, tipos Single Shot y Multi Shot.



ALUMBRAMIENTO DE AGUAS SUBTERRANEAS

Sondeos hasta 1.500 mm. de diámetro y profundidades de 300 mts.

Sondas de circulación directa e inversa.

Filtros especiales que garantizan el agua limpia de arena.

Instalaciones completas de pozos y bombas sumergibles.

Equipos propios de aforo y limpieza.

Reacondicionamiento de pozos arenados.

Testificación eléctrica (PS y Resistividad).

Acidificaciones.

AGUA Y SUELO, S. A.

Avda. del General Perón, 22-20
Teléfonos 253 07 56 y 254 79 27

SONDEOS DE RECONOCIMIENTO

Sondas LONGYEAR con equipos de perforación «Wire-Line System».

Testiqueo continuo en diámetros de 36 mm. a 143 mm.,
Sacamuestras especiales a percusión.

Medidores de inclinación y acimut, tipos Single Shot y Multi Shot.