Biblioteca Digital
F C E N - U B A

BIBLIOTECA CENTRAL LUIS F LELOIR
BIBLIOTECA CENTRAL LELOIR
FACULTAD DE CIENCIAS EXACTAS Y NATURALES UBA

Tesis de Posgrado

Análisis de lantánidos

Rojo, Enrique Aldo

1963

Tesis presentada para obtener el grado de Doctor en Ciencias Químicas de la Universidad de Buenos Aires

Este documento forma parte de la colección de tesis doctorales y de maestría de la Biblioteca Central Dr. Luis Federico Leloir, disponible en digital.bl.fcen.uba.ar. Su utilización debe ser acompañada por la cita bibliográfica con reconocimiento de la fuente.

This document is part of the doctoral theses collection of the Central Library Dr. Luis Federico Leloir, available in digital.bl.fcen.uba.ar. It should be used accompanied by the corresponding citation acknowledging the source.

Cita tipo APA:
Rojo, Enrique Aldo. (1963). Análisis de lantánidos. Facultad de Ciencias Exactas y Naturales. Universidad de Buenos Aires. http://digital.bl.fcen.uba.ar/Download/Tesis/Tesis_1161_Rojo.pdf

Cita tipo Chicago:
Rojo, Enrique Aldo. "Análisis de lantánidos". Tesis de Doctor. Facultad de Ciencias Exactas y Naturales. Universidad de Buenos Aires. 1963.
http://digital.bl.fcen.uba.ar/Download/Tesis/Tesis_1161_Rojo.pdf

EXACTAS UBA
Facultad de Ciencias Exactas y Naturales

UBA
Universidad de Buenos Aires

Dirección: Biblioteca Central Dr. Luis F. Leloir, Facultad de Ciencias Exactas y Naturales, Universidad de Buenos Aires. Intendente Güiraldes 2160 - C1428EGA - Tel. (++54 +11) 4789-9293

Contacto: digital@bl.fcen.uba.ar

UNIVERSIDAD DE BUENOS AIRES

FACULTAD DE CIENCIAS EXACTAS Y NATURALES

DOCTORADO EN CIENCIAS QUIMICAS

(ORIENTACION QUIMICA ORGANICA)

TESIS DE DOCTORADO

Tesis previa

a la obtención del

título

de Doctor en Química

[illegible]

Buenos Aires

[illegible]

UNIVERSIDAD DE BUENOS AIRES

FACULTAD DE CIENCIAS EXACTAS Y NATURALES

DOCTORADO EN CIENCIAS QUIMICAS

(ORIENTACION QUIMICA ANALITICA)

ANALISIS DE ELEMENTOS

Resumen de tesis presentada por

ENRIQUE ALDO ROJO

para optar al título

de Doctor en Química

Tomo: 11 1

Buenos Aires

1963

Las determinaciones individuales de lantánidos constituyen un problema difícil que solo se ha resuelto con la introducción de técnicas instrumentales modernas de análisis. Con los métodos clásicos solo es posible la determinación de Ce(vol y grav) y Eu e Yt(vol). El método de determinación instrumental que en general es más fácilmente accesible es la espectrofotometría que nos permite determinar Ce, Pd, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm e Yb. El principal inconveniente que se presenta es la baja absorbancia de las sales de estos elementos, por lo que no es posible llegar a la escala semimicro. Su principal ventaja lo constituye el hecho de poder hacer determinaciones en mezclas bastante complejas ya que las bandas de absorción son estrechas y presentan poca interferencia entre ellas.

Otras técnicas instrumentales que nos permiten hacer análisis de lantánidos son; espectroscopia de emisión, absorción y fluorescencia de rayos X, polarografía y análisis por activación.

El problema que nos planteamos en este trabajo fué el de realizar un esquema lo mas completo y sencillo posible para hacer determinaciones individuales de lantánidos, dando preferencia a los minerales y entre estos a las monazitas. La principal dificultad es la falta de métodos para la determinación de Y y La, elementos que se encuentran en general en proporción elevada. Para ellos nos propusimos desarrollar una técnica de determinación espectrofluorimetrica basandonos en la fluorescencia que presentan sus oxinatos.

Para la realización del esquema antes citado hemos estudiado algunos métodos ya conocidos de ataque de minerales, separación y determinación de lantánidos para seleccionar los que nos pareciesen mas convenientes en cuanto a su exactitud o rapidez el proceso.

El trabajo se realizó con dos muestras de monazita(orto fosfato de cerio,etc),una en forma de grandes cristales y otra de origen aluvional.

Los métodos de ataque de mineral estudiados fueron;con ácido sulfúrico y ácido perclórico.Las separaciones efectuadas fueron;lantánidos y Th de los demas elementos como oxalatos,lantánidos de Th con iodato y como peroxinitrato, de Ce con iodato y separaciones en sub-grupos como sulfatos dobles.Tambien se estudió la separación por cromatografia sobre papel con acetil acetona incluyendo algunos lantánidos no estudiados anteriormente.

Para determinaciones cuantitativas se estudiaron métodos para Th9grav- y Ce(grav y vol) y con mas detenimiento la espectrofotometría para Pr,Nd y Sm.

El estudio del método espectrofluorimetrico para La,Y y Lu se realizó con los oxalatos de estos elementos por una parte en solución de cloruro , tambien sobre papel para realizar determinaciones directamente sobre cromatogramas.En primer lugar se estudiaron los espectros de excitación y emisión de fluorescencia en las dos condiciones antes citadas.Los instrumentos empleados fueron un espectrofluorímetro Aminco Bowman y un espectrofotometro Beckman DU modificado para este trabajo.Estos espectros nos permitieron obtener las condiciones apropiadas de excitación y observación fluorescente.Se obtuvieron curvas de calibración y se estudiaron las interferencias producidas por los demas lantánidos haciéndose al mismo tiempo una discusión de los principales problemas de la espectrofluorimetría y las soluciones o correcciones que son necesarias aplicar en cada caso.

Dado que las caracteristicas de excitación y emisión de fluorescencia de los tres elementos son casi identicas es necesario recurrir a su separación previa,que es bastante fácil en el caso Y y La no así Y yLu.

El estudio se completó con la determinación de la influencia del pH en la precipitación y extracción de los oxinatos, del estacionamiento, temperatura y exposición a la radiación UV en la fluorescencia producida.

De estas experiencias se desprende que este método puede ser empleado con éxito en la determinación de pequeñas cantidades de Y, La y Lu, obteniéndose mayor precisión en el caso de emplear oxinatos en solución. Las determinaciones sobre papel luego de realizar la separación por cromatografía nos permiten obtener resultados semi-cuantitativos en forma rápida mediante el empleo de un fluorímetro de los usados en las determinaciones de uranio.

Con el estudio realizado en la primer parte del trabajo se propone un esquema de análisis de lantánidos en monazitas, para el cual se han previsto otras aplicaciones donde sea necesario determinar estos elementos en bajas concentraciones.

El trabajo se completó con el análisis individual de la mayoría de los lantánidos de una de las muestras de monazita.

[illegible]

[illegible] tesis.

Pasar también [illegible] raso-

[illegible]

Comisión Ejecutiva [illegible] Lozano [illegible]-

[illegible] [illegible] [illegible]

realización.

INTRODUCCION

La Química Analítica de los lantánidos ha constituido un serio problema sólo resuelto desde hace unas décadas con la introducción de técnicas instrumentales no siempre asequibles.

Haremos un breve resumen de estas técnicas sin referirnos a las propiedades químicas de estos elementos por considerarlas conocidas (1). solamente nos referiremos al problema de su nomenclatura. Actualmente se prefiere designar como lantánidos a los elementos de número atómico 58 a 71 y a estos mas La, Sc e Y como tierras raras. Nosotros por razones de comodidad los incluiremos entre los lantánidos ya que el primero y el último dan nombre a los dos subgrupos en que generalmente se los divide.

Las consideraciones que haremos se referirán especialmente al caso de los minerales y entre estos a las monazitas, aunque la mayoría de los métodos pueden ser aplicados en otros casos.

Ataque de minerales.

El método de ataque de minerales depende mucho de su tipo; en el caso de las monazitas los más usados son los ácidos sulfúrico y perclórico. El primero, más antiguo, presenta la desventaja de la baja solubilidad de los sulfatos de lantánidos, por lo que se prefiere transformar estos en hidróxidos con NaOH y disolver luego con ClH. El ataque perclórico de uso más reciente (2) presenta la ventaja de la elevada solubilidad de estas sales. Su principal desventaja la constituye la formación durante el ataque de un precipitado de fosfato cérico no siempre fácil de solubilizar por reducción con sulfato de hidrazina o agua oxigenada.

Separaciones de grupo.

Luego del ataque del mineral la separación del total de lantánidos junto con el Th y Sc se realiza generalmente con fluoruros o oxalatos. El primer método es el menos empleado debido a las rigurosas condiciones de precipitación, peligro de formación de fluoruros complejos y dificultad de trabajar con precipitados de características casi coloidales. La precipitación como oxalato es de uso general y existen diversas técnicas para realizarla, la mayoría de ellas utilizan solución saturada de ácido oxálico. otras lo emplean sólido u oxalato de amonio.

Separación del Th de los lantánidos.

Entre los métodos usados para separar el Th de los lantánidos luego de la precipitación con oxalato podemos citar los siguientes:

1) iodato (3)
2) peroxinitrato (4)
3) pirofosfato (5)
4) hexametilentetramina (6)
5) ácido benzoico (7)
6) con resinas de intercambio iónico (8,9)

Moeller y colaboradores (10) que han hecho una revisión de estos métodos hallaron que el mas recomendable es el primero y como alternativa el segundo, los demás proporcionan separaciones imperfectas. Ese estudio no incluye el método de separación con resinas de intercambio iónico de desarrollo posterior.

Separación del cerio.

La única separación de un elemento sencilla y cuantitativa que puede aplicarse a una mezcla de lantánidos es la del Ce previa oxidación al estado tetravalente y luego las técnicas de precipitación con iodato (11), bromato (12) y permanganato (13) o extracción con solventes, éter o TBP

Entre las técnicas que han sido empleadas para separar otros elementos mencionaremos la separación de La como cromato (15), de iterbio, europio y samario con amalgama de sodio (16) y la oxidación de Pr y Tb en hidróxidos alcalinos fundidos, todos ellos poco usados por los resultados no muy seguros que producen.

Separaciones en subgrupos.

Debido a la ya mencionada dificultad de hacer separaciones individuales se han desarrollado una serie de técnicas para la separación del total de los lantánidos en dos subgrupos el del Ce, que incluye La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, y Tb, y el del Y compuesto por Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu e Y. El Gd y Tb se incluyen en ambos subgrupos pues se encontrarán en uno u otro según las condiciones de precipitación.

Ninguno de estos métodos proporciona una separación neta pues además del caso mencionado, pequeñas cantidades de otros elementos pueden aparecer en el subgrupo que no les corresponde. De todas maneras con este método puede realizarse una estimación de la abundancia relativa ya que casi invariablemente en los minerales predomina uno de los subgrupo sobre el otro y caracteriza de esta manera al mineral.

Entre las técnicas de fraccionamiento empleadas podemos citar las precipitaciones fraccionadas como oxalatos (17,18,19,20), carbonatos (21,22,23), mandelatos (24) y sulfatos dobles alcalinos (25). La más corrientemente empleada es esta última especialmente con algunas modificaciones de la técnica original. (26,27,28).

Separaciones con resinas de intercambio iónico.

La separación con resinas de intercambio iónico desarrollada principalmente por Spedding (29) proporciona las mejores separaciones de lantánidos que pueden realizarse

sin embargo estas técnicas son relativamente lentas y por algunas otras dificultades experimentales su pequeña escala han sido poco aplicadas para determinaciones analíticas. El único trabajo en este tema es el de Fich y Russel para la determinación de la su mezclas (31). Esta técnica es de mucha aplicación para separar trazas de lantánidos radioactivos como los que se obtienen en los procesos de fisión.

Cromatografía sobre papel.

Varios autores han empleado la cromatografía sobre papel para la separación de lantánidos del Th y Se y la proponen como una posibilidad para la separación de lantánidos entre sí. Posteriormente Pollard (32) empleando oxina en butanol como fase móvil realizó algunas buenas separaciones en columna de celulosa y sobre papel que tienen escaso valor como separaciones cuantitativas. Lederer (33) usando acetilacetona logró algunas buenas separaciones.

METODOS DE DETERMINACION

Dividiremos estos métodos en no-instrumentales e instrumentales.

No-instrumentales.

Pocas son las aplicaciones que pueden hacerse en el análisis de lantánidos en forma individual con estos métodos.

La gravimetría es usada para la determinación en conjunto, pesando como óxido luego de precipitar como oxalato y calcinar. Para elementos individuales sólo se emplea para cerio luego de su oxidación a tetravalente y separación por alguno de los métodos que ya hemos indicado.

Procedimientos volumétricos se emplean para cerio oxidando con persulfato (34) o bismutato (35) seguido de

titulación con Fe divalente (36).

El iterbio y el europio pueden determinarse reduciéndolos en columna de Jones al estado divalente y titulando con iodo o permanganato (37), procedimiento sólo aplicable cuando estos constituyen el 10% o más del total presente en la muestra.

Praseodimio y terbio pueden estimarse pero no determinarse por el contenido de "oxígeno activo".

Para mezclas binarias de lantánidos es útil la determinación del promedio de pesos atómicos.

Estos métodos y algunos otros de resultados no muy seguros pueden consultarse en (26).

Métodos instrumentales.

Las determinaciones individuales de lantánidos son posibles con distinto grado de exactitud con el empleo de algunas técnicas instrumentales. Nos detendremos brevemente en la espectrofotometría y a las demás las mencionaremos haciendo referencia a las aplicaciones más importantes que se han hecho en este campo.

ESPECTROFOTOMETRIA

Dos son los métodos básicos para la determinación espectrofotometrica de los lantánidos. Uno utiliza las bandas de absorción de sus iones trivalentes coloreados y el otro las de los complejos coloreados que los lantánidos forman con algunos reactivos. Una variante del primer método se sirve de la intensificación de las bandas naturales de los iones por la formación de complejos con EDTA (39,40) lo que permite aumentar la sensibilidad.

La mayoría de los lantánidos presenta bandas de absorción en la zona de 200 a 1200mu, estas difieren marcadamente de las que presentan las sales coloreadas de otros elementos por estar constituídas por bandas muy estrechas. Esta caracteristica permite hacer determinaciones en mezclas debido a la poca interferencia de las bandas de los distintos elementos entre sí.

Algunas técnicas cualitativas y cuantitativas fueron desarrolladas antes del advenimiento del espectrofotómetro empleando procedimientos visuales e fotómetros de filtros (41,42,43,44,45). Con la popularización del espectrofotómetro aparece el importante trabajo de Rodden (46) que realiza espectros de absorción en la zona de 350 a 1000 mu y determina las bandas más apropiadas para la determinación de cada elemento. Los trabajos posteriores de Brunthey (47), Wylie (48), Moeller (49) y Youn (50) amplían el de Rodden estudiando las interferencias mútuas y determinando en cada caso las correcciones a aplicar en la resolución de mezclas complejas. Steward y Kato (51) emplean un espectrofotómetro registrador evitando de esta manera la necesidad de hacer numerosas medidas para hallar el máximo de absorción debido a lo agudo de los picos.

En cuanto a las bandas de absorción más adecuadas para cada elemento existe bastante desacuerdo entre los diversos autores que se han ocupado del tema, nos limitaremos a citar algunos otros trabajos donde puede consultarse este punto (52,53,54).

Entre los métodos que utilizan la formación de complejos podemos citar las determinaciones de Co como peróxido (55,56) y la de azul de lantano para el La de no muy buenos resultados.

Determinaciones como grupo pueden realizarse con alizarina S (58,59) u 8-hidróxiquinolina (60,61,62,63).

ESPECTROSCOPIA DE EMISION

Por mucho tiempo la espectroscopía de los lantánidos ha presentado dificultades. Las más importantes han sido la dificultad de disponer de materiales puros y la complejidad de sus espectros característicos. La primera ha sido superada, la segunda por supuesto subsiste. Una manera de disminuir este inconveniente al mínimo consiste en trabajar con concentrados la lantánidos en ausencia de otros elementos (64). Para un buen resumen de las técnicas empleadas puede consultarse el trabajo de Morris y Pepper (65) y los detalles en (66, 67,68,69).

Podemos citar también aquí las determinaciones mediante fotometría de llama aplicada al Y, Yb y La por Platug y Rodden (70). Otras aplicaciones han sido realizadas por Picardi (71), de Albinati (72) y Lgerquist y Hunt (73,74).

ABSORCION DE RAYOS X

La determinación de lantánidos por absorción de rayos X tiene la ventaja sobre la absorción en el ultravioleta y visible que puede ser aplicada a todos ellos. Puede utilizarse en este método radiaciones policromáticas o monocromáticas. Estas últimas obtenidas por difracción sobre un cristal de FLi son las más adecuadas en los trabajos de precisión, las primeras tienen la ventaja de trabajar con radiación más intensa aumentando de esta manera la sensibilidad y mediante el uso de curvas de calibración pueden obtenerse buenos resultados.

La aplicación de esta técnica de análisis a los lantánidos fué hecha por Glaker y posteriormente por Liebposky (76) y Frankmayer (77).

FLUORESCENCIA DE RAYOS X

El pequeño número de líneas características de cada elemento en el espectro de emisión de fluorescencia de rayos X y la relación directa entre la cantidad de este y la intensidad de las mismas hace que este método tenga ventajas sobre la espectroscopia de emisión en la determinación de lantánidos.

Las primeras determinaciones por este método daban como límite de concentración 1%. Posteriormente Lytle y Hend (78) extienden este rango de determinación a 0,1-10% con una exactitud del 10%; sin embargo en este ámbito de concentraciones es preferible el empleo de la espectroscopía de emisión. Una aplicación particularmente importante es la determinación de Y en mezcla de lantánidos (79). Entre los trabajos más importantes en este tema podemos citar los de Salmon y Blackledge (80), Vainshtien (81) y Dum (82).

FLUORESCENCIA EN UV Y VISIBLE

Los iones trivalentes de algunos lantánidos presenta fluorescencia al ser excitados por radiación UV. Dos factores han retardado el desarrollo de estos métodos de determinación: son la baja intensidad de la radiación emitida y la dificultad de disponer de fuentes UV intensas y adecuadas ya que el máximo de excitación está debajo de los 250 mu. Solamente podemos citar los trabajos de Fassel (83) para la determinación del Tb y el de Huke para Ce. Mejores perspectivas ofrece la determinación de la fluorescencia de algunos complejos orgánicos de los lantánidos aplicados hasta ahora solamente para su identificación cualitativa

PLAN DE TRABAJO

Por lo que hemos visto en este resumen mediante el empleo de técnicas no instrumentales y la espectrofotometría pueden determinarse un buen número de lantánidos, lamentablemente quedan excluídos así el Y y el La que junto con el Ce y Nd son los que se presentan con más frecuencia y en mayores cantidades. Esta circunstancia hizo que nos pareciese interesante estudiar la posibilidad de determinar el Y y el La en forma cuantitativa aprovechando la fluorescencia que presentan sus complejos con la 8-hidróxiquinolina, procedimiento que ha sido empleado por Pollard para la identificación cualitativa. Consideramos también conveniente hacer una revisión de algunos métodos conocidos que nos permitan realizar un esquema de análisis de lantánidos que pudiese complementarse con el método que estudiamos nosotros.

PARTE EXPERIMENTAL

El trabajo se realisó con dos muestras de monazita (ortofosfato de Ce, La etc) una proveniente de Valle Fértil (San Juan) y otra de Río Tercero (San Luis).

La primera esta constituída por grandes cristales de mineral mezclados con granate y mica principalmente en una proporción aproximada del 50%. La segunda de origen aluvional se presenta en granos de tamaño de arena mediana mezclada con cuarzo, granate, zircón e ilmenita. Esta muestra fué enriquecida con un separador magnético hasta lograr una concentración superior al 99% de monazita. La primera muestra fué empleada en el estudio del análisis completo y la segunda sólo en el estudio del ataque del mineral.

ATAQUE DE MINERALES

Se ensayaron dos métodos de ataque; con ácido sulfúrico y con ácido perclórico.

Ataque sulfúrico.

A dos gramos de mineral (pulverizado a malla 100 el primero y sin moler el segundo) en una cápsula de porcelana, se agregaron 10 ml de ácido sulfúrico concentrado, se calentó a humos sulfúricos débiles durante tres horas, se dejó enfriar, se tomó con agua helada llevando el volumen a 100 ml, luego se agregó NaOH en lentejas hasta hacer la solución alcalina. los hidróxidos precipitados se disolvieron ahí mismo en ácido nítrico y se filtró para separar el mineral no atacado.

Ataque perclórico.

En un erlenmeyer de 250 ml se trataron dos gramos de mineral con 10 ml de ácido nítrico y 60 ml de perclórico al 60% calentado durante dos horas a humos perclóricos

abundantes, se dejó enfriar y se agregó un gramo de clorhidrato de hidrazina para reducir el precipitado de fosfato cérico formado y solubilizarlo, se filtró a continuación a través de pulpa de papel.

Para comprobar la eficiencia de los ataques se realizó una serie de determinaciones con ambos métodos y minerales, determinando luego por precipitación con ácido oxálico el contenido en Th y lantánidos totales (tabla 1).

TABLA 1

Torio y lantánidos totales

mineral Nº	Ataque sulfúrico	perclórico
1	32,55%	32,52%
1	32,69%	32,63%
1	32,64%	32,40%
1	32,65%	27,35%
1	32,50%	26,30%
2	68,50%	68,34%
2	68,45%	68,60%
2	68,38%	68,50%
2	68,58%	68,55%

SEPARACION DE TORIO Y LANTANIDOS TOTALES

Luego del ataque del mineral la separación de torio y lantánidos totales se realizó por doble precipitación con ácido oxálico según la técnica siguiente: 100 ml de la solución fueron neutralizados con amoníaco hasta viraje al anaranjado de metilo, se agregaron 5 ml de ácido nítrico y se calentó a 80º agregando lentamente 50 ml de solución saturada de ácido oxálico. El precipitado formado

se disolvió en ácido nítrico y se repitió la operación para eliminar los restos de fosfatos coprecipitados.

Separación del torio.

La separación del torio se realizó siguiendo dos técnicas, con iodato y como peroxinitrato.

Procediendo con iodato.

La mezcla de oxalatos de torio y lantánidos se disuelve en ácido nítrico y se lleva a un volumen de 100 ml, se agrega 1ml de ácido oxálico para reducir el Ce, se agregan 50 ml de ácido nítrico y se precipita con 100 ml de iodato de potasio al 15% en ácido nítrico 1: 2, se deja enfriar y separa el precipitado ½ hora agitando ocasionalmente, se decanta el ppdo y se lava tres veces con solución al 1% de iodato de potasio en nítrico 10%. El ppdo se disuelve en nítrico concentrado y caliente y se reprecipita con 4 gramos de iodato disueltos en nítrico 1:1. El precipitado obtenido se filtra, se suspende en agua y se agregan unos gramos de ácido oxálico, el ppdo que se produce se calcina a 900º pesándolo como óxido de torio. (ThO_2)

Precipitación como peroxinitrato.

Los oxalatos de torio y lantánidos se disuelven en ácido nítrico y la solución se lleva a sequedad para eliminar el exceso de ácido. el residuo se disuelve en nitrato de amonio al 10% y se calienta a 80º, se precipita el Th agregando 25 ml de agua oxigenada al 10%. La precipitación se repite para eliminar los lantánidos coprecipitados.

Los resultados obtenidos se reproducen en la tabla 2.

TORIO

iodato	peroxinitrato
3,45%	3,47%
3,43%	3,44%
3,48%	3,42%

SEPARACION DEL CERIO

Luego de la separación del torio por cualquiera de los métodos indicados los lantánidos en solución fueron precipitados con ácido oxálico y el ppdo disuelto en ácido nítrico. Esta solución se llevó a volumen de 50 ml y se agregó 25 ml de ácido nítrico y 0,5 g de bromato de potasio para oxidar el cerio, calentando luego y precipitando este por el agregado de 50 ml de solución 0,1% de iodato de potasio en nítrico 1:2. Se filtró y se lavó el precipitado con solución de iodato al 1% en nítrico 5%, el ppdo se volvió al vaso original y se dejó en digestión en esta solución media hora, luego de filtrar se disolvió en ácido nítrico concentrado y caliente, se agregó 0,25 g de bromato de potasio y se precipitó con iodato de la misma concentración que la primera vez. El ppdo se filtró y se transfirió a un vaso de precipitados, se agregaron 50 ml de agua y 10 g de ácido oxálico, hirviendo luego la solución hasta que cesó el desprendimiento de vapores de iodo. Los oxalatos se lavaron con agua caliente y se calcinaron a 900º pesando el Ce como CeO_2. En el caso de no haber realizado previamente la separación del Th, este precipita juntamente con el Ce.

Determinación volumétrica de Ce.

Esta determinación se realiza sobre la mezcla total de lantánidos. Se pesó 1 g de la mezcla y se calentó en un erlenmeier con 15 ml de ácido sulfúrico hasta completa descomposición, se enfrió con hielo y se agregaron 150 ml de agua, 5 g de persulfato de potasio y 5 ml de solución de nitrato de plata al 0,25%. Se hirvió durante 20 minutes para destruir el exceso de persulfato y se tituló con sulfato ferroso amoniacal 0,005 N utilizando como indicador orto fenantrolina.

Los resultados de las determinaciones gravimétricas pueden observarse en la tabla 3.

CERIO

gravimetría	volumetría
11,37%	11,4%
11,45%	11,5%
11,5%	

SEPARACIONES EN SUBGRUPOS

Luego de la separación del Ce no puede realizarse en el resto de la mezcla ninguna separación individual simple y cuantitativa, solo es posible una separación en subgrupos, los del Y y el La. Para ellos se empleó la separación como sulfatos dobles según dos técnicas distintas. En ambos casos se realizó la operación luego de separar el Th y Ce que si bien ni es indispensable resulta conveniente, ya que la separación es mejor cuando las concentraciones de ambos subgrupos difieren lo menos posible. En el caso de las monazitas el grupo del La predomina notablemente y dentro de este el cerio es el componente y dentro de este el cerio es el componente principal, por el contrario el grupo del Y es escaso.

Técnica 1

La solución de nitratos de lantánidos se evapora a sequedad para eliminar el ácido libre y el residuo se disuelve en la mínima cantidad de agua fría, se agregan luego 250 ml de solución saturada de sulfato de potasio y 5 g de sal sólida, se agita y se deja en reposo una noche. El ppdo se filtra y se lava con solución saturada de sulfato de potasio y a continuación se lo hace hervir en NaOH al 10%, los hidróxidos así obtenidos se disuelven en ácido nítrico, llevando luego a sequedad y repitiendo la operación.

El ppdo (grupo de La) se transforma en hidróxido con NaOH y se calcina mientras que los líquidos se tratan también con NaOH y el ppdo así formado (grupo del Y) se filtra se lava y calcina.

Técnica 2

Se ajusta el pH de la solución de lantánidos a 1,4, se agregan 5 g de sulfito de sodio se calienta a 70º y se pasa una corriente de oxígeno por la solución durante 10 minutos, se filtran los sulfatos insolubles y se repite la operación. El ppdo así formado y los líquidos se transforman en hidróxidos de la misma manera que en el procedimiento anterior. Un método conveniente de controlar la marcha de la operación consiste en observar la desaparición de las bandas de absorción del Nd en un espectrofotómetro.

Los resultados obtenidos con ambas técnicas pueden observarse en la tabla 4.

TABLA 4

	Técnica 1	Técnica 2	color del ppdo.
Grupo del La	30,5%	30,4%	pardo
Grupo del Y	1,8%	1,9%	blanco amarillento

Las muestras obtenidas con ambos procedimientos fueron analizadas por espectroscopia de emisión para determinar la eficiencia de las separaciones. El método aplicado proporciona resultados solamente semi-cuantitativos.

Los resultados obtenidos están consignados en la tabla 5.

TABLA 5

	Método 1		Método 2	
	grupo La	grupo Y	grupo La	grupo Y
La	$\gg$ 10%	$<$ 0,1%	$\gg$ 10%	$<$ 0,1%
Pd	$>$ 10%	$<$ 0,1%	$>$ 10%	$<$ 0,1%
Nd	$>$ 10%	$<$ 0,1%	$>$ 10%	$<$ 0,1%
Sm	$<$ 10%	$<$ 0,1%	$<$ 10%	$<$ 0,1%
Gd	$<$ 1%	$<$ 1%	$<$ 1%	$<$ 1%
Y	$<$ 0,1%	$\gg$ 10%	$<$ 0,1%	$\gg$ 10%
Yb	-	$<$ 1%	-	$<$ 1%

SEPARACION POR CROMATOGRAFIA SOBRE PAPEL

De los varios métodos empleado para la separación de lantánidos por cromatografía sobre papel se eligió el de Lederer por considerarlo el más conveniente. La fase móvil esta constituída por butanol 100 ml, agua 15 ml, acetilacetona 30 ml y ácido acético 5 ml; luego de mezclar bien se decanta la capa acuosa que se desecharía. Los lantánidos se emplean como acetatos. El papel utilizado fué Whatman Nº 1.

Para obtener resultados comparables es necesario hacer la determinación simultánea de varios elementos, para esto es conveniente hacer un cilindro de papel colocando las muestras alrededor de este. Las determinaciones deben realizarse a 65º cuidando que no haya variaciones de más de uno o dos grados pues se corre el riesgo que se produzcan estelas que malogren la determinación. Lederer emplea alizarina S para el revelado con la cual todos los lantánidos producen manchas rojizas. Nosotros hemos preferido el revelado con solución alcoholica de oxina al 1% recomendado por Pollard que identifica algunos de ellos (La, Lu, Y y Gd)

por la fluorescencia que préducen con la luz UV, mientras que los demás producen manchas obscuras. El color de la fluorescencia producida es verde amarillento para el La, Lu y Y; el Gd se observa de color pardo debido a la baja intensidad aunque las características espectrales son idénticas a de los anteriores.

Las experiencias se realizaron con lantánidos puros la mayoría de ellos de pureza espectros copica (La,Pr, Sm, Gd, Dy, Ho, Y, Er, Tm, Yb y Lu) de Johnson Mattey Co el Nd de Fairmount Chemical y el Ce y Eu de origen desconocido, todos ellos en forma de óxido. Los acetatos se obtuvieron en la mayoría de los casos hirviendo los óxidos en ácido acético durante varias horas. Pr, Yb y Ce se fundieron con sulfato ácido de potasio, se disolvió la masa con agua y los hidróxidos se precipitaron con amoníaco, estos finalmente se disolvieron en ácido acético. La concentración empleada fué de aproximadamente 5mg por ml.

Los valores de Rf obtenidos pueden observarse comparados con los obtenidos por Lederer en la tabla siguiente.

Valores de Rf obtenidos por cromatografía sobre papel.

Experiencia Nº

	1	2	3	4	5	6	Pr.	Lederer
Y	0,70	0,70	0,72				0,71	0,59
La	0,29	0,31	0,30	0,30			0,30	0,31
Ce	0,34	0,36	0,36	0,35	0,34		0,35	-
Pr	0,39	0,40	0,40	0,41			0,40	0,38
Nd	0,46	0,48	0,46	0,47			0,49	0,47
Sm	0,50	0,48	0,49		0,49		0,49	0,49
Eu	0,50	0,48	0,52	0,49	0,49		0,49	0,49
Gd	0,46				0,45	0,47	0,46	0,43
Tb			0,62	0,58	0,60		0,60	-
Dy			0,60		0,61	0,62	0,61	0,62
Ho					0,59	0,57	0,58	0,56
Er				0,60	0,62	0,64	0,62	0,60
Tm			0,65		0,65		0,65	0,64
Yb			0,62	0,62		0,62	0,62	0,59
Lu				0,74		0,74	0,74	-

ESPECTROFOTOMETRIA

Espectros de absorción y curvas de calibración

Estas determinaciones se realizaron con un espectrofotómetro Beckman DU. Se obtuvieron espectros de absorción de soluciones puras de Pr, Nd y Sm (fig.1), únicos elementos de los que se disponía de las cantidades necesarias, en el intervalo 350 a 1250 mu tomándose las lecturas cada 5 mu salvo en las zonas donde aparecían bandas de absorción en las que se hicieron todo lo próximo que era necesario para asegurar la posición del máximo. Para asegurar la completa resolución de las bandas las ranuras empleadas fueron las mínimas (0,02 a 0,05 mm) compatibles con una sensibilidad no lo demasiado grande como para que se manifieste ruido excesivo que disminuye la exactitud de los resultados. En todos los casos se emplearon soluciones de percloratos debido a la poca tendencia de este ión a la formación de iones complejos que pueden producir desplazamientos en las bandas. Como consecuencia de la parcial superposición de las bandas de absorción en algunos casos es necesario calcular factores de corrección cuando se realizan determinaciones en mezclas que es el caso corriente. Estos se calculan haciendo el cociente entre la absortividad del elemento interferente a la longitud de onda del elemento que interesa y la absorbancia en uno de sus picos primarios. Al realizar las determinaciones de un elemento se multiplica este factor por la absorbancia leida para el pico primario del elemento interferente y se resta este valor de la absorbancia obtenida para el elemento que interesa determinar.

Además de estas determinaciones se realizaron curvas de calibración empleando soluciones de distinta concentración.

En todos los casos se cumple la ley de Beer, por lo que en general no es necesario la confección de estas curvas de calibración sino que se prefiere el empleo de las absortividades calculadas según:

$$A = abc$$

A = absorbancia = densidad óptica

a = absortividad = coeficiente de extinción molar

b = longitud del camino óptico

c = concentración

De esta manera conociendo a y determinando A se calcula la concentración. Los valores obtenidos en nuestras determinaciones muestran buena concordancia con los publicados anteriormente. En la tabla 7 se los compara con los de Steward y Kato. Los valores entre parentesis son los obtenidos por nosotros.

TABLA 7

elemento	máximo de absorción en mu		a	
Pr	444	(444,3)	10,1	(10)
	482,5	(482)	4,1	(4,1)
Nd	576,5	(576,5)	6,34	(6,32)
	742,5	(742,5)	6,22	(6,2)
	522	(522,3)	3,74	(3,7)
Sm	401	(401,5)	3,3	(3,32)
	1095	(1088)	2,19	(2,2)

En el mineral en estudios se realizaron determinaciones luego de separar Th y Ce y también en los subgrupos luego de separar como sulfatos dobles. Los espectros obtenidos (grf. 1) permiten identificar y determinar Pr, Nd y Sm. Debido a la poca cantidad de muestras y al hecho de constituir el Y (sin absorción) el principal componente de su subgrupo solamente es posible identificar la presencia de Gd.

Como este elemento se divide en forma variable al realizar la separación y además es necesario introducir algunas corrección empírica que hacen su determinación ya bastante inexacta aún en el caso de soluciones puras, se prefirió no calcular su concentración por considerar que estaría afectada de un error demasiado grande. La tabla 8 consigna los resultados obtenidos.

TABLA 8

elemento	nm	concentración
Pr	444,3	1,3%
Nd	576,5	4,4%
	743,5	4,45%
Sm	401,6	1,1%

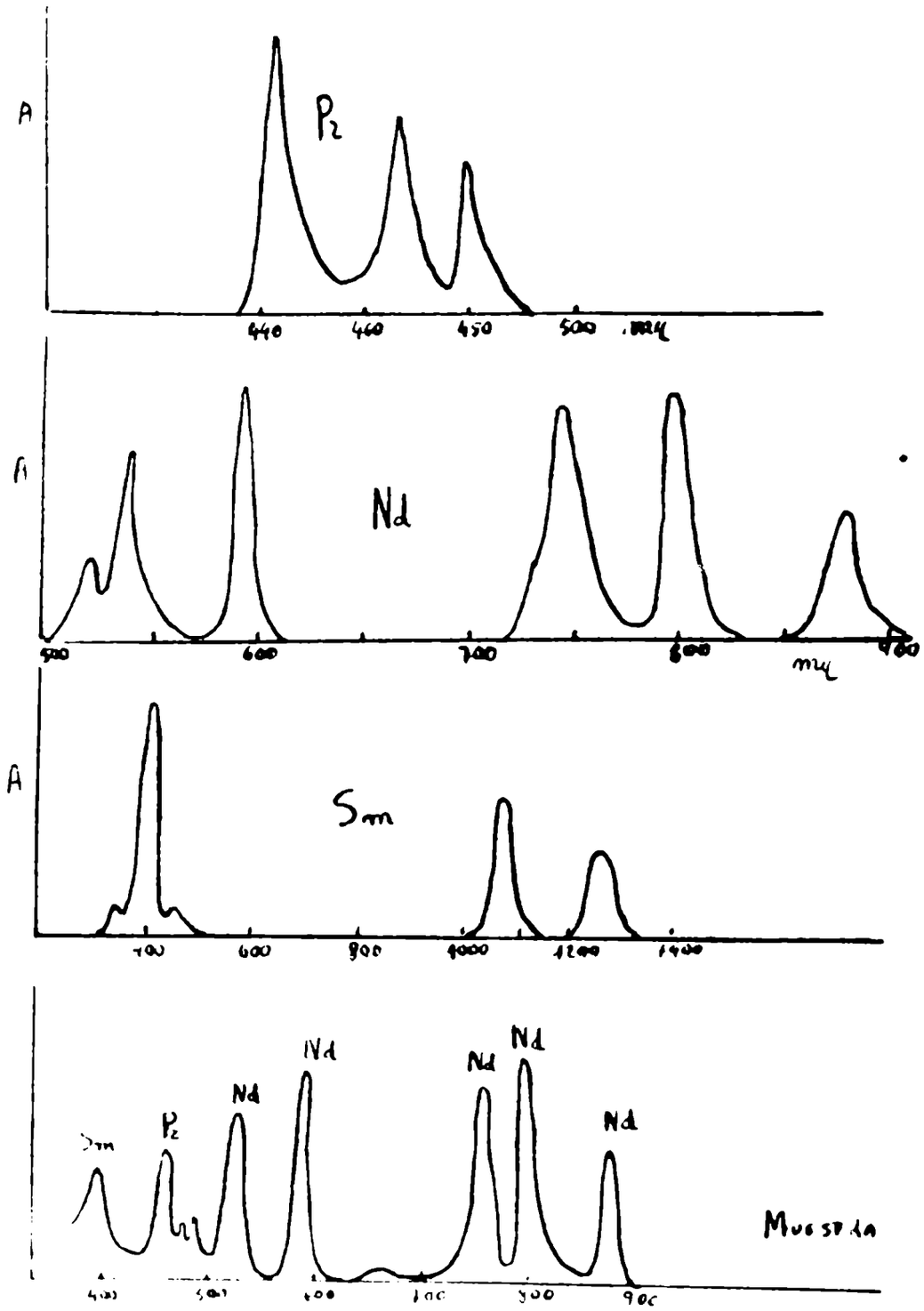

A
Pr
440
460
450
500
A
Nd
500
600
700
800
mμ
A
Sm
700
600
900
1000
1200
1400
Sm
Pr
Nd
Nd
Nd
Nd
Nd
Muestra

Fig 1

FLUORESCENCIA DE LOS OXINATOS DE LANTANIDOS

Ya hemos mencionado el empleo de los oxinatos para la identificación cualitativa de algunos lantánidos (La,Y, Lu,Gd) y las ventajas que presentaría la posibilidad de usarlos en determinaciones cuantitativas. El estudio se realizó sobre muestras sólidas (papel) y en solución. El primer caso se presenta interesante por la posibilidad de realizar determinaciones luego de la separación por cromatografía sobre papel. La determinación en líquido presenta la ventaja de un mayor control de las condiciones y podrían aplicarse luego de realizar la separación como sulfatos dobles.

Preparación de muestras y análisis de los espectros.

Las muestras sobre papel se preparan con las mismas soluciones que se emplearon en la separación por cromatografía. Con una pipeta se hicieron manchas sobre papel Whatman Nº 1 de aproximadamente el mismo diámetro en todos los casos (1 cm), se dejaron secar y se pulverizó sobre ellas una solución de oxina en alcohol al 1%, todavía húmedas se las expuso a los vapores de amoníaco para asegurar la formación de los oxinatos, dejándolas secar luego para efectuar las determinaciones.

Las muestras líquidas se preparan tomando 10 ml de solución conteniendo aproximadamente 0,2 mg de óxido de lantánido y agregando 3 ml de solución de oxina en alcohol al 0,1%, precipitando luego con amoníaco y extrayendo dos veces con 10 ml de cloroformo, se seca con sulfato de sodio anhidro y se lleva a un volúmen de 25 ml. La solución preparada queda lista para las determinaciones.

El conocimiento de los espectros de excitación y emisión de fluorescencia es indispensable para las determinaciones fluorimétricas ya que nos permitiese seleccionar las longitudes de onda más apropiadas para la excitación y ob-

servación de la fluorescencia. En el caso de emplear un fluorímetro de filtros nos permite la adecuada selección de estos.

Los espectros de excitación fueron realizados con un espectrofluorímetro Aminco Bowman, este instrumento está provisto de una lámpara de xenón como fuente contínua de radiación UV, visible e IR; un monocromador de red de difracción permite seleccionar la longitud de onda deseada entre 250 y 800 mu. Un segundo monocromador permite el análisis de la fluorescencia en el mismo intervalo de longitudes de onda. El detector es un fotomultiplicador (1P21 o 1P28) y la medición se realiza con un voltímetro a válvulas. Los espectros de excitación fueron corregidos para la variación de energía de la lámpara y dispersión del instrumento, midiendo aquella para las diversas longitudes de onda usando un actinómetro de ferrioxalato de potasio (85) en el intervalo de 250 a 400 mu. Estas mediciones fueron controladas con el empleo de una pantalla (86) fluorescente de 1,5 dimetilaminonaftalen -5-sulfonato de sodio cuyo rendimiento cuántico es constante en este intervalo de longitudes de onda. Los resultados obtenidos con ambos métodos concuerdan satisfactoriamente.

Los espectros de emisión de fluorescencia fueron realizados en parte con el instrumento citado anteriormente. Otras determinaciones se hicieron empleando un espectrofotómetro Bekman DU, instrumento este ya usado por algunos investigadores para este fin (87,88,89,90).

La modificación por nosotros empleada consiste en la construcción de un porta-cubetas que va colocado en el soporte de la lámpara de hidrógeno del instrumento, además la placa que soporta la lámpara de tunsteno fué sustituída por otra con una perforación a la altura de la cubeta a través de la cual llega la radiación de excitación. El centrado de la cubeta que es de mucha importancia para aprovechar al máximo la fluorescencia producida puede realizarse con este dispositivo rápida y exactamente mediante los tornillos de centrado de la lámpara de hidrógeno.

La radiación excitadora empleada provenía de una lámpara RS Sun Lamp (de Hg, 2 atmósferas, 275 w) que presenta varias líneas intensas en la zona de 280 a 400 mu; estas fueron seleccionadas en algunos casos con filtros (Cornig 5840 o 5860) y en otros con un monocromador armado con los elementos ópticos de un espectrofotómetro Kipp y Zonen o con un segundo Beckman del cual sólo se aprovechaba la parte óptica. La distribución completa de las diversas disposiciones puede observarse en la figura 2.

Los espectros tal cual se obtienen no son los reales ya que estan deformados por, la variación de sensibilidad del fotomultiplicador, la dispersión del instrumento y la absorción espectral del mismo. Si bien la corrección de estos espectros no es indispensables para las determinaciones analíticas ya que serán empleados los máximos aparentes, resulta conveniente realizarla para poder comparar los resultados con los obtenidos por otros autores con

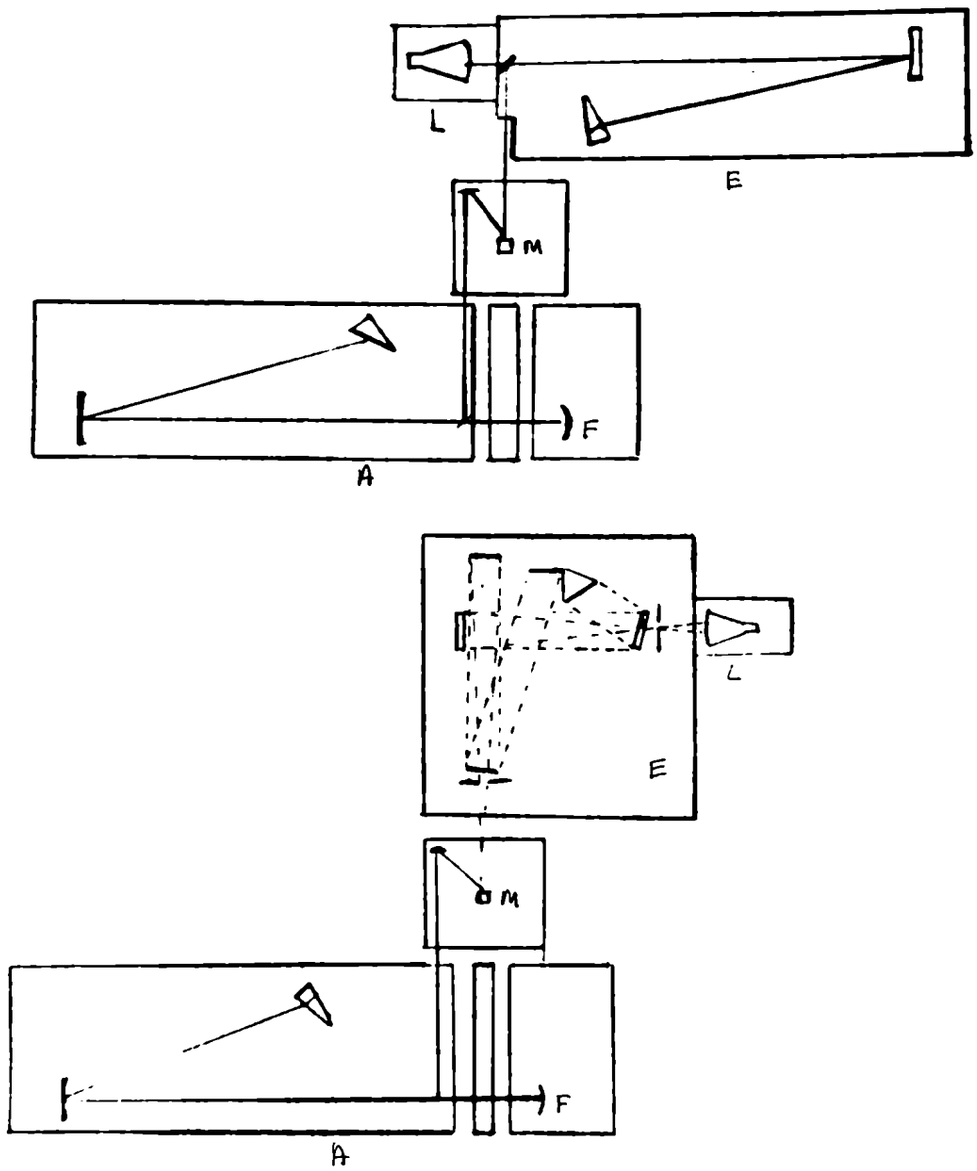


Fig 2

Instrumental para el estudio de fluorescencia.

L-lámpara excitadora.

E-monocromador de radiación de excitación.

M-muestra.

A-monocromador de radiación de fluorescencia.

F-fotomultiplicador.

instrumentos distintos (91). El método generalmente empleado consiste en determinar las respuestas del instrumento a la radiación de una lámpara de tungsteno calibrado, como se conoce la energía de esta a cada valor de longitud de onda se calculan fácilmente los valores de corrección según:

$$Sv = \frac{R}{\frac{dQ}{dv}}$$

R= respuesta del instrumento

Q= energías en cuantos

v= frecuencias

El hecho de no disponer de una lámpara de tunsteno calibrada hizo que empleásemos una solución de sulfato de quinina como espectro de referencia. El espectro de fluorescencia de esta substancia es bien conocido y ha sido recomendado por Melhuih (92) y Lippert (93) para la calibración de espectrofluorímetros. Por otra parte las curvas de corrección por nosotros obtenidas concuerdan con las de White (94) para el espectrofluorímetro Aminco Bowman dentro de las variaciones que son normales de encontrar entre dos instrumentos de la misma marca.

Se ha elegido expresar la energía en cuantos por unidad de intervalo de frecuencia y para las representaciones gráficas estas energías contra frecuencia y no energías relativas contra longitudes de onda, forma esta última de uso más frecuente. El motivo es que las superficies encerradas por las curvas de emisión de fluorescencia en distintas zonas del espectro son proporcionales a los rendimientos cuánticos si se emplea la primera

forma de representación; de esta manera es fácil calcular rendimientos cuánticos relativos determinando las absorbancias de las soluciones a comparar ya que:

$$\frac{Q1}{Q2} = \frac{A1}{A2} \quad \frac{Area1}{Area2}$$

Q= rendimientos cuánticos

A= absorbancias

Los elementos para los cuales se obtuvieron espectros de excitación y emisión de fluorescencia sin Y, La, Lu y Gd este último de intensidad mucho más débil que los anteriores (fig. 3). Del examen de ambos tipos de espectros se deduce que debido a la casi total igualdad de estos no es posible realizar determinaciones en mezclas por medio de un análisis diferencial empleando distintas longitudes de onda de emisión o excitación. De esta manera se hace necesario recurrir a la separación previa de los elementos. En realidad el único caso que presenta dificultad es el del Y y Lu ya que no hay ningún método sencillo de separarlos, de todas maneras el Lu es muy poco abundante y en la mayoría de los casos no se presentará este problema. El La y el Y son como ya hemos visto fácilmente separables como sulfatos dobles o por cromatografía sobre papel. El Gd es separable tanto del Y como del La por cromatografía sobre papel, no así como sulfatos dobles, aunque en la mayoría de los casos no hay que recurrir a la separación debido a lo bajo de su fluorescencia.

<u>Curvas de calibración sobre cromatogramas.</u>

Siguiendo la técnica de preparación de muestras sobre papel indicada anteriormente se preparan series de concentraciones crecientes para cada elemento. Las determinaciones se realizan empleando un fluorímetro de los empleados comunmente en la determinación de uranio.

El juego de filtros de este instrumento consta de uno primario que selecciona la luz de excitación con un máximo de transmisión a 360 nm y uno secundario que detiene la luz de menos de 100 nm dejando pasar la de mayor longitud de onda. Dadas las características de los espectros de excitación y emisión de los lantánidos esta combinación resulta adecuada. Los mejores resultados se obtienen haciendo lecturas en ambas caras de papel y promediando los resultados. La tabla 9 da los resultados obtenidos en determinaciones en mezclas luego de la separación por cromatografía sobre papel.

TABLA 9

contenido	obtenido
La = 2,5 mg	2,4 mg
Y = 2 mg	1,8 mg
La = 1,2 mg	1,4 mg
Y = 3 mg	3,2 mg
Gd = 2 mg	-
La = 3 mg	3,2 mg
Y = 1 mg	0,8 mg
Nd = 2 mg	-
Sm = 1 mg	-
La = 0,8 mg	0,9 mg
Lu = 2 mg	1,8 mg
Pr = 1 mg	-
Ce = 3 mg	-
Y = 2 mg	1,9 mg
Tb = 1,5 mg	-
Gd = 2 mg	-

No se hicieron mezclas con la presencia simultánea de Lu y Y ya que no es posible efectuar la separación por este método.

La resistencia a la irradiación UV es buena no observándose variaciones luego de exposiciones de 60 minutos. La fluorescencia se conserva durante varios meses sin alteración. El secado de los cromatogramas es indispensable pero no constituye un punto crítico ya que no se observan variaciones entre los conservados en desecador hasta el momento de la lectura y los secados en el ambiente.

Determinaciones en muestras líquidas.

Las muestras fueron preparadas por el mismo procedimiento que el empleado para el estudio de los espectros, también se prepararon soluciones de oxinatos puros recristalizados en alcohol y disueltos en cloroformo. Las concentraciones empleadas fueron de 1,2 ,5,10 ,20,30,50,100 y 200 gamas por ml. Para todos los lantánidos la radiación excitadora fué de 380 mu y la fluorescencia se observó a 520 mu. El ajuste de máxima escala del espectrofluorímetro se realizó con un solución de sulfato de quinina en ácido sulfúrico 0,1 N (con excitación 350 mu y fluorescencia 460 mu) cuya concentración depende de la gama de concentraciones de oxinatos que se emplee. Otra técnica para este ajuste que evita la necesidad de tener soluciones de referencia preparadas cuyas condiciones pueden variar con el tiempo consiste en emplear como patrón interno el espectro Raman del solvente (95). En nuestro caso no resulta conveniente debido a la debilidad de la banda principal del espectro Raman del cloroformo. En cambio se empleo con éxito la banda principal del espectro del ciclohexano que es muy intensa.

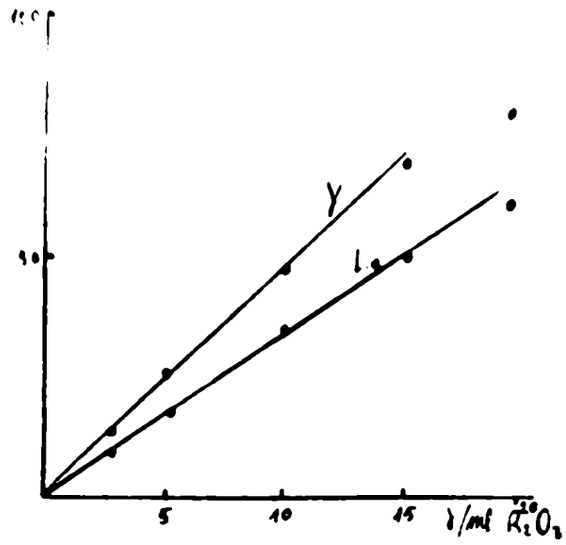
Las curvas de calibración obtenidas son rectas hasta aproximadamente una concentración de 20 gamas por ml, para concentraciones mayores la curva se achata debido a la autoabsorción y al efecto de filtro interno. El cloroformo empleado debe ser recientemente destilado ya que si lleva algún tiempo estacionado presenta alguna fluorescencia que da valores de blancos elevados. La presencia de oxígeno provoca una disminución de la intensidad de fluorescencia; una solución saturada de este gas da lecturas un 30% menores que una saturada de nitrógeno. Una forma conveniente de normalizar las condiciones consiste en emplear cloroformo saturado de aire. Realizando extracciones á distinto pH se comprobó que esta es completa en pH 8 y 12 ya que los valores de las lecturas coincidían con las preparadas con oxinatos recristalizados. La influencia del estacionamiento se comprobó dividiendo una solución en varias fracciones que fueron medidas sucesivamente; en las primeras 12 horas no se produce ninguna variación de la fluorescencia, a partir de este momento la muestra empieza a descomponerse especialmente en el caso del La siendo esta completa al cabo de 4 o 5 días. La radiación UV empleada para la excitación produce una descomposición lenta de la muestra que empieza a manifestarse con una disminución en las lecturas a partir de los 15 minutos de exposición, este hecho no constituye un inconveniente grave ya que no es necesario más de dos o tres minutos para completar las determinaciones. La intensidad de la fluorescencia disminuye algo con el aumento de temperatura pero puede considerarse constante dentro del intervalo de 18 a 25 grados.

El estudio de las interferencias se realisó para los lantánidos del grupo del estudiado incluyendo en ambos al Gd, este no produce ninguna interferencia debido a la débil de su fluorescencia, aunque produce el mismo inconveniente que los no fluorescentes cuando se encuentra en cantidades elevadas. El problema consiste en que tanto los lantánidos fluorescentes como los que no lo son tienen un espectro de absorción similar, esto produce un efecto de filtro interno que consiste en la disminución de intensidad que sufre la radiación excitadora luego de atravesar las primeras capas del líquido. Hay varias maneras de encarar la solución de este problema y como está íntimamente relacionado con la geometría de la cubeta y forma de iluminación, nos referiremos brevemente a las disposiciones más empleadas.

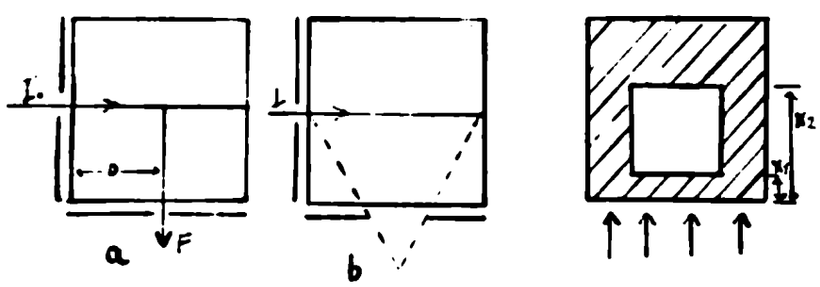
Tres son las formas de iluminación y observación de fluorescencia más usadas 1) en ángulo recto 2) frontal 3) recta, (principalmente las dos primeras). En la iluminación en ángulo recto (Aminco Bowman) son particularmente notables los efectos de filtro interno, pudiéndose calcular un factor de corrección si conoce la geometría de la cubeta y diafragmas y máscaras adyacentes. En el caso de la figura 4 (a) el factor a aplicar es 10^{-Ad}, si el ángulo de observación es más amplio (fig. 4 (b) el factor se complica y en el caso de una máscara como la indicada es:

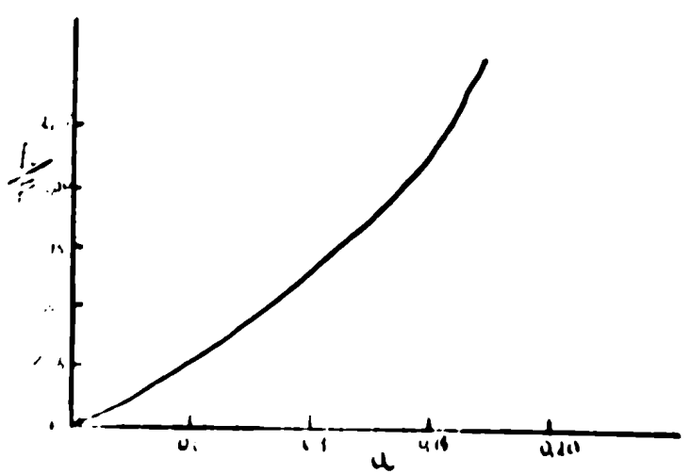
$$\frac{Fa}{F} = \frac{2{,}303A\,(X2-X3)}{10^{-Ax1} - 10^{-Ax2}}$$

Conociendo entonces la absorbancia a la longitud de onda de excitación se construye una curva de corrección. Como ejemplo puede tomarse la de la figura 4 (d).



CURVA DE CALIBRACION





c

Fig 4

En los fluorímetros comerciales no siempre es posible tener acceso a las máscaras ó diafragmas haciéndose insegura de esta manera el cálculo de este factor de corrección. A pesar de este inconveniente la iluminación en ángulo recto es muy empleada ya que tiene la ventaja que el fotomultiplicador no "ve" la parte iluminada de la cubeta por la luz de excitación, de esta manera se eliminan todas las reflexiones de luz espúrea que siempre acompaña a la de excitación y que puede coincidir con la longitud de onda que se esta midiendo. Además no se observa tampoco la fluorescencia de las cubetas que en algunos materiales es notable. Con el sistema de iluminación frontal los efectos de filtro interno son menos notables que en el caso anterior pudiéndose emplear así soluciones más concentradas o admitir la presencia de substancia no fluorescentes que absorban la luz de excitación. Su principal desventaja lo constituye las reflexiones en las caras de la cubeta y la fluorescencia de las mismas. Estos efectos pudieron ser comprobados con los aparatos por nosotros empleados; con el espectrofotómetro Beckman modificado pueden admitirse cantidades mayores de substancias absorbentes de luz de excitación que en el aparato Aminco Bowman, de esta manera se amplia la gama de concentraciones que pueden emplearse. En el caso de los extractos no fluorescentes puede admitirse que la concentración supere al que interesa determinar en 4 o 5 veces sin necesidad de recurrir a ninguna corrección. Otra forma de enfrentar el problema de las interferencias consiste en emplear soluciones lo más diluida posible de manera que la luz de excitación no sea absorbida en más de un 4 o 5%, cuando se dispone de un fluorímetro lo suficientemente sensible es la solución más sencilla.

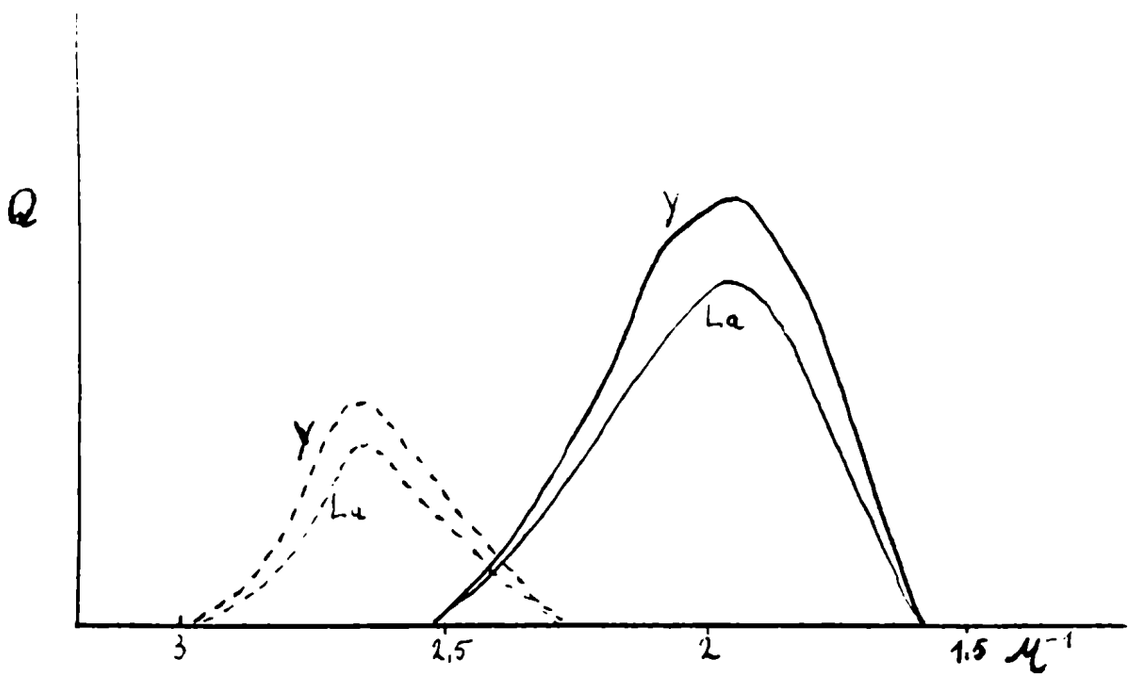


Fig 3

---- EXCITACION
—— EMISION

Resultados similares produce el cambio de longitud de onda hacia una zona de menor absorción aunque así se produce una pérdida de sensibilidad. También queda como recurso preparar curvas de calibración agregando algún lantánido no fluorescente que lleve la absorción a un valor próximo al de la muestra. Por último puede hacerse una separación del elemento que interesa determinar empleando por ejemplo la cromatografía sobre papel, recortando la parte de papel en ácido nítrico y procediendo luego de la manera habitual. De esta manera aunque no se logre una separación total la concentración será lo suficiente como para que no se presenten interferencias.

Siguiendo este procedimiento se analizaron varias muestras isintéticas de lantánidos fluorescentes y no fluorescentes cuyos resultados se observan en la tabla 10.

TABLA 10

Determinaciones sin separación previa

contenido	obtenido
La = 0,5 mg	0,45 mg
Gd = 0,2 mg	-
Nd = 1 mg	-
Sm = 0,5 mg	-
---o---	
Y = 0,3 mg	0,28 mg
Eu = 1 mg	-
Tb = 0,5 mg	-
Gd = 0,45 mg	-
---o---	
Lu = 1 mg	1,1 mg
Gd = 0,25 mg	-

Con separación por cromatografía

contenido	obtenido
Y = 0,2 mg	0,22 mg
La = 0,4 mg	0,38 mg
Gd = 1 mg	-
Nd = 0,5 mg	-

—o—

La = 0,2 mg	0,19 mg
Y = 0,5 mg	0,6 mg
Sm = 1,5 mg	-
Pr = 1,5 mg	-

—o—

La = 0,2 mg	0,23 mg
Lu = 0,8 mg	0,7 mg
Gd = 0,5 mg	-
Nd = 1,2 mg	-

Las interferencias para otros elementos que no fuesen lantánidos no fueron estudiadas, algunos como el Al, Zn y Ca cuyos oxinatos son fluorescentes presentarán seguramente interferencias, por lo tanto es indispensable la separación previa de los lantánidos antes de efectuar este tipo de determinaciones. Por otra parte la separación de estos elementos no presenta grandes dificultades.

Cálculo de rendimientos cuánticos.

Siguiendo el procedimiento antes indicado se calcularon los rendimientos cuánticos para los oxinatos de Y, La y Lu, el del Gd es tan bajo que no pudo ser calculado con exactitud.

Como solución de referencia se empleó el sulfato de quinina adoptando el valor de rendimiento de 0,55 dado por Melhuih y confirmado por otros autores. Las soluciones fueron preparadas de una concentración conveniente para que presentasen una absorción de 4 o 5%. Los resultados obtenidos son los siguientes:

Y = 0,15 La = 0,12 Lu = 0,14

Determinaciones en el mineral en estudio.

Empleando el método de fluorescencia se determinó el contenido de Y y La en la muestra de mineral luego de la separación como sulfatos dobles. El grupo del Y se analizó sin realizar ninguna otra separación, en el del La se concentró este mediante cromatografía sobre papel. Los resultados junto con un resumen de los obtenidos para los otros elementos puede observarse a continuación:

Composición del mineral.

Lantánidos totales = 23,15%

torio = 3,45%

---o---

Ce = 11,4%

La = 7,8%

Pr = 1,3%

Nd = 4,4%

Sm = 1,4%

Y = 1,6%

27,6%

La diferencia de 0,55% entre los lantánidos totales y los determinados individualmente se atribuye al Gd pequeñas cantidades de algún otro elemento del grupo del Y.

ERRORES

Sobre 14 muestras que contienen 100 gamas de Y se realizaron determinaciones fluorimétricas en solución con el procedimiento indicado anteriormente. Se obtuvieron los siguientes resultados.

Det. Nº	valor hallado	d	d^2
1	93	4	16
2	100	3	9
3	96	1	1
4	96	1	1
5	102	5	25
6	96	1	1
7	101	4	16
8	94	3	9
9	96	1	1
o10	102	5	25
11	97	0	0
12	103	6	36
13	95	2	4
14	97	0	0

Promedio = 97

Desviación tipo relativa = 3,2%

Los resultados obtenidos con La y Lu son similares a estos.

En las determinaciones sobre cromatogramas la desviación tipo relativa es del orden de 8 a 10% debido a que es más difícil ajustar las condiciones de las experiencias.

Esquema propuesto para el análisis de lantánidos en monazitas.

1) Ataque de aproximadamente 5 gramos de mineral con ácido sulfúrico concentrado (pa 11). (1).
2) Doble precipitación de Th y lantánidos como oxalatos (pa 12).
3) Separación del Th como iodato y su determinación gravimétrica (pa 13).
4) Separación del cerio como iodato y determinación gravimétrica (pa 14 (2).
5) Determinación espectrofotométrica de Pr, Nd y Sm (3).
6) Separación de los subgrupos del lantano y del itrio como sulfatos dobles.
7) Determinación fluorimétrica del itrio en su subgrupo.(4).
8) Determinación fluorimétrica del lantano en su subgrupo. (5).

(1) Como alternativa puede emplearse el ataque perclórico sobre todo en el caso de minerales de aluvión.

(2) Con resultados similares puede emplearse la separación como peroxinitrato.

(3) Esta determinación puede realizarse en el subgrupo del La luego de la separación como sulfatos dobles pero conviene realizarla aquí ya que pequeñas cantidades de los elementos a determinar pueden pasar al subgrupo del Y, principalmente el Nd.

(4) Las determinaciones fluorimétricas pueden realizarse sobre cromatogramas evitando la separación como sulfatos dobles; para resultado más exactos hay que recurrir a esta separación y realizar la determinación fluorimétrica en solución cloroformica.

(5) Si la concentración de La respecto a los otros lantánidos fuese baja conviene efectuar una concentración por cromatografía sobre papel.

DISCUSION DE RESULTADOS

Los resultados obtenidos con ambos métodos de ataque del mineral (tabla 1) muestran que cualquiera de ellos puede emplearse indistintamente. Losd dos resultados anómalos por lo bajos en el ataque perclórico con la muestra 1 se atribuyen a una falta de solubilización del precipitado de fosfato cérico formado durante el ataque. En esta muestra debido a la presencia de aproximadamente un 50% de material extraño a la monazita que permanece en suspensión resulta difícil juzgar cuando este precipitado desaparece por el agregado de agua oxigenada o clorhidrato de hidrazina. En cambio esto resulta evidente en la muestra 2 dado que el mineral es puro y se encuentra en granos relativamente grandes.

Los métodos de separación de Th empleados también proporcionan resultados similares siendo el de peroxinitrato más rápido y simple además de introducir menos materiales extraños en la solución.

La separación del cerio del resto de los lantánidos no siempre es necesaria ya que puede determinarse en la mezcla total por volumetría y tampoco interfiere en las determinaciones espectrofotométricas del Pr, Nd y Sm. En caso de ser deseable su separación el método del iodato proporciona buenos resultados.

La separación en subgrupos proporciona una buena idea de la composición del mineral; de los dos procedimientos ensayados no podemos recomendar la conveniencia de emplear uno u otro ya que el carácter de semi-cuantitativo del análisis realizado para controlar esta eficiencia no es suficiente para llegar a un resultado definitivo. En cuanto a la rapidez con que se realizan, el segundo de ellos que emplea oxígeno gaseoso proporciona un considerable ahorro de tiempo.

El método de separación por cromatografía sobre papel empleado por nosotros permite realizar algunas buenas separaciones sobre todo las que nos interesaban. Las determinaciones realizadas concuerdan con los valores de Rf dados por Lederer salvo en el caso del Y, ya que el valor de 0,71 hallado por nosotros es notablemente más alto que el indicado de 0,59. No hemos podido hallar la razón de esta discrepancia.

Las determinaciones espectrofotométricas de lantánidos constituyen un método ya bien conocido de análisis, los resultados obtenidos muestran buena concordancia con los publicados anteriormente. Las mayores dificultades de este procedimiento son: la necesidad de efectuar numerosas medidas para verificar con exactitud los máximos de absorción y la poca sensibilidad que puede lograrse debido a que las absortividades son muy bajas en todos ellos no pudiéndose llegar a la escala semimicro. Otra dificultad es la escasez de muestras de lantánidos puros para preparar soluciones de referencia. De todas maneras este es el ;único procedimiento sencillo que puede emplearse para determinar rápidamente Pr, Nd y Sm.

En cuanto a las determinaciones por el método fluorimétrico ensayado podemos decir que empleando el procedimiento sobre papel pueden lograrse resultados semi-cuantitativos para los elementos Y, La y Lu muy difíciles de determinar sin el empleo de otras técnicas instrumentales de más difícil acceso. La principal ventaja de este procedimiento lo constituye la rapidez con que pueden lograrse las determinaciones.

Con el empleo de la técnica en muestras en solución se logran resultados más precisos aunque el número de factores que hay que cuidar es mayor en este caso.

Las ventajas del uso de bandas de longitudes de onda angostas de excitación y emisión es evidente ya que elimina una serie de problemas derivados de la posible presencia de otras substancias fluorescentes con distintas características espectrales. Este tipo de inconveniente es común en los fluorímetros de filtros.

La exactitud obtenida es la habitual en este tipo de determinaciones. Las pequeñas cantidades de lantánidos que pueden detectarse permitirá seguramente su adaptación en casos distintos de los minerales. Entre las aplicaciones que podemos sugerir está el control de la elución en columnas de resinas de intercambio iónico, donde la baja concentración de estos lantánidos hace difícil este control.

CONCLUSIONES

Mediante el empleo de técnicas no instrumentales y de un espectrofotómetro, usado para determinaciones de absorción y en otros casos convenientemente modificado para determinaciones fluorimétricas puede realizarse el análisis de los lantánidos más importantes contenidos en las monazitas (Ce, La, Pr, Nd, Sm e Y). El método espectrofluorimétrico que hemos desarrollado y que proponemos para la determinación de La e Y ha demostrado ser capaz de producir buenos resultados y seguramente podrá ser aplicado en casos distintos al de los minerales.

BIBLIOGRAFIA

1) Chemystry and Industry (London) June 1954
Schewed Tesis doctoral Nº 802 Cs.Exactas Univ.Bs.As.
2) Gordon Anal Chem 20 165 (1954)
3) Stive y Gordon Anal Chem 25 1519 (1953)
4) Geological Survey Bulletin 1006 269
5) Moeller Anal Chem 20 1201 (1948)
6) Ismail and Harwood Analyst 62 185 (1937)
7) White Thorium and its compounds Institute of Chemistry.
8) Radhakrisma Anal Chem Acta 6 351 (1952)
9) Nagle Analyst 84 37 (1958)
10) Moeller Chem Rev. 42 63 (1948)
11) Vickery Soc Chem Ind. (London) 67 333 (1948)
12) James and Pratt Soc Chem Ind. (London) 33 1326 (1911)
13) Roberts Amer J Sci 31 356 (1951)
14) Wylie J Chem Soc 1474 (1951)
15) Reddy Z Anal Chem 160 426 (1958)
16) H Chem Soc 398 (1952)
17) Weaver Anal Chem 26 479 (1954)
18) Willard And Gordon Anal Chem 20 165 (1948)
19) Gordon And Shaver Anal Chem 25 784 (1953)
20) Vickery Chemistry of Lantanons London (1953)
21) Brinton and James J Amer Chem Soc 93 1446 (1921)
22) Preiss Z anorg Allgem Chem 131 275 (1923)
23) Solutsky and Quill J Amer Chem Soc 72 3306 (1950)
24) Weaver 26 476 (1954)
25) Choeller The analysis of mineral and ores of R.E(1955)
26) Vikery Analytical Chem. of Rare Earths (1961)
27) Vikery J Chem Soc 2360 (1955)
28) March y J Chem Soc 3057 (1951)
29) Spedding J Am Chem Soc 69 2769 (1947)69 2777 (1947)
2786 (1947) 2800 (1947)
Tompkins Anal Chem 22 1352 (1950)

31) Fich and Russel Anal Chem 23 1469 (1951)

32) Pollard J Chem Soc 4330 (1952)

33) Lederer G.R Acad Sci París 236 200, 1557 (1953)

34) Van Knorre Ber 33 1900 (1934)

35) Metzgu J Amer Chem Soc 31 523 (1909)

36) Wilard and Young J Amer Chem Soc 50 1397 (1928)

37) Mc Coy J Amer Chem Soc 57 1756 (1935) 58 1577 (1936)

38) Foster and Kremer Anal Chem 25 1921 (1953)

39) Vickery J Mol Spec 2 306 (1956)

40) Brantley J Amer Chem Soc 72 5447 (1950)

41) Delaunay C.R. Acad Sci París 185 354 (1927)

42) Yntema J Amer Chem Soc 45 907 (1923)

43) Frierd and Hall Analyst 65 144 (1940)

44) 81 st ACS Meeting Indianápolis 1931

45) March J Chem Soc 17 (1946)

46) Rodden J Res Natl Bur Stand 26 557 (1941)28 256(1942)

47) Moeller and Brantley Anal Chem 22 433 (1950)

48) Wylie J Soc Chem Ind 69 143 (1950)

49) Moeller Ind Eng Chem 17 44 788 (1945)

50) Young J Amer Chem Soc 63 957 (1941)

51) Steward y Kato Anal Chem 22 433 (1956)

52) Spedding J Amer Chem Soc 50 2929

53) Banks J Amer Chem Soc 69 2817 (1947)

54) Again Anal Chem Acta 15 356 (1956)

55) Conca and Merrit Anal Chem 28 1261 (1956)

56) Babko and Kremko Zhur Anal Khim 13 206 (1958)

57) Moeller and Quinty J Phys Chem 54 315 (1950)

58) Rinehart Anal Chem 26 1820 (1954)

59) Eberle and Lerner Anal Chem 27 1551 (1955)

60) Westood and Meyer Analyst 73 275 (1958)

61) Murty Z Anal Chem 145 418 (1955)

62) Masumi J Chem Soc (Japán) 74 67 (1953)

63) Beytresser Anal Chem 30 1630 (1958)

64) Rose Spectrochim Acta 6 161 (1954)

65) Norris y Peper Anal Chem 24 1399 (1952)

66) Fassel J Op Soc Amer 38 518 (1948)

67) Fassel Spectrochim Acta 5 201 (1952)

68) Scribner Natl Bu San Rep A 2907 (1954)

69) Smith Analyst 74 95 (1949)

70) Plating y Rodden Ind Eng Chem (Anal) 8 232 (1932)

71) Picardi Spectrochin Acta 1 249 (1939)

72) de Albinati Anal Soc Quim Arg 43 106 (1955)

73) Ark Fysik 12 491 (1957)

74) Anal Chem Acta 22 180 (1960)

75) Ann Physik 76 369 (1925)

76) Anal Chem 21 17 (1949)

77) Zhur Anal Chem 8 313 (1953)

78) Anal Chem 31 809 (1959)

79) Hidel y Fassel Anal Chem 50 176 (1958)

80) Anal Chem 26 1667 (1954)

81) Zhur Anal Chem 4 323 (1947)

82) ORNL 1917 (1955)

83) Fassel Anal Chem 1134 (1954)

84) Huke J Op Soc Amer 43 400 (1953)

85) Parker Proc Roy Soc A 235 518 (1956)

86) Weber y Teale Trans Faraday Soc 53 646 (1957)

87) Burdett J Op Soc Amer 37 554 (1947)

88) Gornal Anal Chem 27 474 (1955)

89) Huke Anal Chem 43 400 1953

90) Lauer Anal Chem 41 450 (1951)

91) Parker Analyst 85 587 (1960)

92) Melhiuh J Phy Chem 64 762 (1960)

93) Lippert Z Anal Chem 170 1 (1959)

94) White Anal Chem 32 438 (1960)

95) Parker Analyst 84 446 (1959)