

Tesis de Posgrado

Valoración fluorescimétrica de tierras raras

Lomniczi, Irene M.

1979

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:

Lomniczi, Irene M. (1979). Valoración fluorescimétrica de tierras raras. Facultad de Ciencias Exactas y Naturales. Universidad de Buenos Aires.
http://digital.bl.fcen.uba.ar/Download/Tesis/Tesis_1600_Lomniczi.pdf

Cita tipo Chicago:

Lomniczi, Irene M. "Valoración fluorescimétrica de tierras raras". Tesis de Doctor. Facultad de Ciencias Exactas y Naturales. Universidad de Buenos Aires. 1979.
http://digital.bl.fcen.uba.ar/Download/Tesis/Tesis_1600_Lomniczi.pdf

VALORACION FLUORESCIMETRICA DE TIERRAS RARAS

IRENE M. LOMNICZI

TESIS DOCTORAL

CONSEJERA DE ESTUDIOS Y DIRECTORA DE TESIS :

DRA JULIA F. POSSIDONI DE ALBINATI

1600
S. 3

UNIVERSIDAD DE BUENOS AIRES

FACULTAD DE CIENCIAS EXACTAS Y NATURALES

1979

A LA MEMORIA DE MIS PADRES

Quiero expresar mi más profundo agradecimiento

a la Dra Julia F. Possidoni de Albinati cuya personalidad fue un factor decisivo para mi especialización en Química Analítica; quien me inició en la metodología de la investigación, me guió y me alentó incesantemente durante la realización de este trabajo.

al personal del Laboratorio de Trazas de la Facultad de Ciencias Exactas y Naturales de la Universidad de Buenos Aires y de la Cátedra de Química Inorgánica y Analítica del Departamento de Ciencias Exactas de la Universidad Nacional de Salta por su desinteresada colaboración.

a mi esposo por su ayuda constante, tanto profesional como personal.

a la Universidad de Buenos Aires que, mediante el Fondo Especial para la Investigación Científica, subsidió la adquisición de equipos y drogas imprescindibles para el desarrollo de este trabajo.

a la Dra Barontini del Hospital de Niños de Buenos Aires y al personal del Laboratorio de Tecnología de Alimentos del Departamento de Ciencias Tecnológicas de la UNSa que permitieron el uso de diversos equipos.

a la Secretaría Académica e Imprenta de la UNSa por posibilitar la impresión y encuadernación de estos ejemplares.

INDICE

INTRODUCCION	1
CAPITULO I LAS TIERRAS RARAS	2
Importancia tecnológica de las tierras raras	9
CAPITULO II FLUORESCENCIA : FUNDAMENTOS TEORICOS	15
Extinción de la fluorescencia	22
Mecanismos de transferencia de energía	27
Estructura molecular y fluorescencia; influencia del medio..	30
Relación entre la intensidad de fluorescencia y la concentración	31
CAPITULO III MEDICION DE LA FLUORESCENCIA : INSTRUMENTAL ..	33
CAPITULO IV FLUORESCIMETRIA DE LANTANIDOS	43
Complejos de tierras raras	48
Métodos analíticos informados en la bibliografía	55
Mención breve de algunas referencias	56
CAPITULO V APARATOS, REACTIVOS Y CONSIDERACIONES GENERALES ..	63
CAPITULO VI VALORACION DE EUROPIO Y TERBIO CON SOLUCION DE CARBONATO DE POTASIO	69
CAPITULO VII VALORACION DE EUROPIO, TERBIO, DISPROSIO Y SAMARIO CON SOLUCIONES DE TUNGSTATO DE SODIO ...	83
Efecto de soluciones ácidas de tungstato de sodio	91
Identificación de la especie fluorescente	98
Aplicación analítica	103

CAPITULO VIII	VALORACION DE EUROPIO CON 2-TENOILTRIFLUORO- ACETONA Y 1,10-FENANTROLINA : INFLUENCIA DE LOS SOLVENTES SOBRE LA SENSIBILIDAD	108
	Influencia de solventes miscibles con la fase hidro- alcohólica	112
	Empleo de solventes inmiscibles	112
	Extracción del complejo en ciclohexano	115
	Técnica propuesta	117
	Alcances del método	119
CAPITULO IX	UN NUEVO REACTIVO PARA LA FLUORESCIMETRIA DEL EUROPIO	121
	Espectros de excitación y de emisión	128
	Influencia de la 1,10-fenantrolina	130
	Espectros de absorción	131
	Aplicación fluorescimétrica	134
	Método de valoración propuesto	140
	Efecto de los reactivos sobre terbio, disprosio y samario.	140
RESUMEN	142
BIBLIOGRAFIA	144

INTRODUCCION

El objetivo del presente trabajo fue el estudio y perfeccionamiento de algunos métodos de valoración fluorescimétrica de tierras raras, utilizando reactivos inorgánicos y orgánicos, ya mencionados en la bibliografía, así como la búsqueda de nuevos reactivos útiles.

Muchas de las técnicas propuestas en la literatura exigen trabajar a temperatura de nitrógeno líquido para lograr intensidades de fluorescencia analíticamente aprovechables, para lo cual es necesario operar con accesorios especiales. Dado que no se disponía de equipos de este tipo, la atención se centró en aquellos métodos que permiten trabajar a temperatura ambiente, ya que, por otro lado, éstos son los que eventualmente pueden extender el uso de la fluorescimetría.

En consecuencia se estudiaron los métodos que emplean como reactivos carbonato de potasio, tungstato de sodio y 2-tenoil-trifluoroacetona con 1,10-fenantrolina, entre los informados en la bibliografía, y se investigó la utilidad analítica de un grupo de derivados de la 2-hidroxibenzofenona.

CAPITULO I

El análisis de un mineral de roca negra hallada en las cercanías de Ytterby (cerca de Estocolmo, Suecia) por J. Gadolyn dió comienzo al descubrimiento de una serie de tierras (óxidos de metales), que se dieron en llamar tierras raras. Por extensión, el conjunto de elementos correspondientes se denomina el grupo de las tierras raras.

En 1794 J. Gadolyn separó una tierra que llamó ytria, y que luego se demostró no ser pura. Hisinger y Berzelius en 1803 aislaron el cerio de un mineral llamado la piedra pesada de Bastnäs. Luego, en 1839 Mosander aisló el lantano (su nombre significa estar oculto) a partir del nitrato de cerio impuro. En los seis años siguientes el mismo investigador descubrió la existencia de cerio, lantano y didimio (entonces supuesta sustancia pura) en la tierra ytria de Gadolyn y además separó por precipitación fraccionada de los oxalatos y de los hidróxidos, el itrio, terbio y erbio (en orden decreciente de basicidad) cuyos nombres aluden a la localidad de Ytterby. También creyó aislar el iterbio puro.

En 1878 Marignac descubrió en la tierra llamada erbia un nuevo componente, que llamó yterbia; el elemento correspondiente se conoce como iterbio. El año siguiente T. Cleve aisló tres óxidos, los de erbio, holmio y tulio, a partir de la misma tierra erbia, mientras que L. de Boisbaudran descubrió que el didimio variaba

sus características espectrales de acuerdo al mineral del que se lo aislaba, y en el didimio proveniente del mineral samarskita determinó la existencia de un nuevo elemento llamado samario.

De la tierra ytria, Marignac aisló gadolinio puro en 1880. Dos años más tarde identificó dos nuevos elementos en el didimio: el praseodimio y el neodimio (didimio significa hermano gemelo, refiriéndose al lantano, mientras que praseodimio alude al color verde de sus sales : "prasius" griego por verde).

En 1886 L. de Boisbaudran a su vez aisló el gadolinio puro a partir de la tierra ytria, y analizando la tierra holmia (de Holmia, nombre latinizado de Estocolmo) descubrió la existencia del disprosio (del griego "dysprositos", dificultad de acceso).

En 1901 Demarcay identificó un nuevo elemento, llamado europio, en honor al continente Europa, en compuestos impuros del samario. Urbain en 1907 logró purificar el iterbio de Mosander, y a partir de él aisló, además del iterbio puro, un nuevo elemento, llamado lutecio (en honor a su ciudad natal Lutecia, nombre latinizado de París).

En la misma época Brauner predijo la existencia de un elemento de número atómico 61. Este, sin embargo, recién en 1945 pudo ser identificado químicamente, analizando los productos de fisión del uranio por intercambio iónico. si bien L. Rolla, de Florencia, ya en 1924 descubrió evidencia, en un didimio, de la existencia de este elemento, que él denominó florencio (actualmente

promecio).

Durante el desarrollo de estas investigaciones no menos de 68 "elementos" se habían descubierto, y sólo cuando se comprendió el significado verdadero del átomo de Bohr y del número atómico, se estableció que éstos no podían ser más de catorce.

En la Tabla I-1 figuran estos elementos, también llamados lantánidos, con su número atómico y la configuración electrónica externa correspondiente, así como sus estados de oxidación más comunes.

Si bien en el sentido estricto el grupo de los lantánidos está formado por los catorce elementos desde el cerio al lutecio, debido a la similitud de sus características tanto el itrio como el lantano comúnmente se tratan junto con ellos. Los primeros siete verdaderos lantánidos (junto con el lantano) componen el grupo llamado del cerio, mientras que los últimos siete, junto con el itrio, forman el grupo llamado del itrio. En los minerales generalmente predomina uno u otro de estos subgrupos.

Contrariamente a lo que sugiere el nombre de tierras raras, su abundancia relativa en la litósfera es alta, calculada en un 0,005 % según algunos autores (1) y según otros dada por un índice de Clarke total de cerca del 0,016 (2). Esto último implica una cantidad de tierras raras totales en la corteza terrestre aproximadamente diez veces mayor que la del plomo, cincuenta veces mayor que la del molibdeno, ciento sesenta y cinco veces mayor que

TABLA I-1

SIMBOLO	NUMERO ATOMICO	CONFIGURACION ELECTRONICA	ESTADO DE OXIDACION
		EXTERNA	MAS COMUN
Y	39	$4d^1 5s^2$	Y^{3+}
La	57	$5d^1 6s^2$	La^{3+}
Ce	58	$4f^2 6s^2$	Ce^{3+}, Ce^{4+}
Pr	59	$4f^3 6s^2$	Pr^{3+}, Ce^{4+}
Nd	60	$4f^4 6s^2$	Nd^{3+}
Pm	61	$4f^5 6s^2$	Pm^{3+}
Sm	62	$4f^6 6s^2$	Sm^{2+}, Sm^{3+}
Eu	63	$4f^7 6s^2$	Eu^{2+}, Eu^{3+}
Gd	64	$4f^7 5d^1 6s^2$	Gd^{3+}
Tb	65	$4f^9 6s^2$	Tb^{3+}, Tb^{4+}
Dy	66	$4f^{10} 6s^2$	Dy^{3+}
Ho	67	$4f^{11} 6s^2$	Ho^{3+}
Er	68	$4f^{12} 6s^2$	Er^{3+}
Tm	69	$4f^{13} 6s^2$	Tm^{3+}
Yb	70	$4f^{14} 6s^2$	Yb^{2+}, Yb^{3+}
Lu	71	$4f^{14} 5d^1 6s^2$	Lu^{3+}

la del tungsteno y dos mil quinientas veces mayor que la del mercurio, para compararlas solamente con algunos de los elementos que comunmente no se consideran escasos. El más abundante de los lantánidos es el cerio, que asciende a casi un tercio de la totalidad del grupo, y es más abundante que el estaño, cadmio o antimonio, por ejemplo.

Las plantas asimilan las tierras raras del suelo, tal como lo demuestra el análisis de las cenizas de un carbón hallado en Kutais (en el Cáucaso), cuyo contenido en tierras raras asciende al 10%. El nogal, por ejemplo, tiene tendencia a acumular tierras raras; se ha encontrado un 2,5% de ellas en las cenizas de las hojas de una de sus variedades (3). Este fenómeno se explica por el reemplazo isomórfico del calcio por las tierras raras.

Algunas de las tierras raras también se encuentran en las estrellas. En el espectro solar se han identificado líneas pertenecientes al itrio, lantano, cerio, neodimio, europio y erbio.

Los lantánidos como grupo, y algunos de los elementos individuales se pueden obtener potencialmente en cantidades ilimitadas. Sin embargo, la naturaleza de los minerales, el tipo de procesamiento a que se los debe someter y la localización geográfica de los mismos hacen que su obtención sea de elevado costo. Esto es lo que ha retardado, fundamentalmente, su aplicación en gran escala.

Algunos de los minerales de tierras raras más comunes figuran en la Tabla I-2, junto con su composición aproximada y la lo

TABLA I-2

MINERAL	COMPOSICION		DEPOSITOS MAS IMPORTANTES
	IDEAL	GENERAL	
Monacita	$(Ce)PO_4$	49-74% grupo Ce 1-4% grupo Y 5-9% ThO_2 1-2% SiO_2 tr. U	Travancore (India); Brasil; Sudáfrica; Florida (USA).
Bastnasita	$(Ce)FCO_3$	65-70% grupo Ce 1% grupo Y	California (USA); Suecia.
Cerita	$(Ce)_3M^2 H_3Si_3O_{13}$ (M = Ca, Fe)	51-72% grupo Ce tr.-7,6% grupo Y tr. Th, U, Zr	Suecia; Cáucaso.
Euxenita	$(Y)(Nb,Ta)TiO_6 \cdot xH_2O$	13-35% grupo Y 2-8% grupo Ce 20-23% TiO_2 25-35% $(Nb,Ta)_2O_5$	Australia; Idaho (USA).

TABLA I-2 (continuación)

MINERAL	COMPOSICION		DEPOSITOS MAS IMPORTANTES
	IDEAL	GENERAL	
Xenotime	$(Y)PO_4$	54-65% grupo Y ca. 0,1% grupo Ce hasta 3% ThO_2 hasta 3,5% U_3O_8 2-3% ZrO_2	Noruega; Brasil.
Gadolinita	$(Y)_2M_3^2 Si_2O_{10}$ (M = Fe, Be)	35-48% grupo Y 2-17% grupo Ce hasta 11,6% BeO tr. Th	Suecia; Noruega; Texas (USA).

calización de los depósitos más importantes (4). Los símbolos (Ce) y (Y) representan los lantánidos del grupo del cerio y del itrio, respectivamente.

Se puede observar que, debido a los procesos naturales de concentración geoquímica, algunos minerales tienen alto contenido en los lantánidos del grupo del cerio, mientras que otros contienen una mayor proporción del grupo del itrio. Esta misma tendencia de encontrar en un mineral cationes de radio iónico similar es el responsable de la asociación natural del itrio con los lantánidos más pesados. Es de notar que la distribución de tierras raras en la corteza terrestre ilustra la regla de Oddo-Harkins: en dos elementos vecinos el índice de Clarke del elemento de número atómico par es mayor que el del elemento de número atómico impar (5).

El proceso de extracción de las tierras raras del mineral comprende fundamentalmente los siguientes pasos: molienda del mineral, recuperación de los lantánidos y del torio mediante diversos procesos químicos de acuerdo a la composición del mineral en cuestión, separación del torio, separación del cerio y fraccionamiento de los otros lantánidos. Los procesos químicos utilizados son semejantes a los usados en laboratorio (6,7).

Importancia tecnológica de las tierras raras.

El uso de los lantánidos en la industria se ha ido diversificando a medida que se han estudiado sus propiedades, si bien

su aprovechamiento está condicionado al elevado costo de su obtención, especialmente si se requiere un alto grado de pureza.

Por un lado la tecnología relacionada con el aprovechamiento de la energía atómica exige materiales nuevos con propiedades nucleares definidas, que poseen las tierras raras, y por otro lado se debió estudiar las consecuencias de la producción de tierras raras radioactivas en el proceso de fisión de combustibles nucleares. Como resultado los lantánidos se usan como materiales de control y de pantalla, debido a su gran sección eficaz de captura; sus óxidos sirven como diluyentes de combustibles nucleares; sus aleaciones actúan como colectores en los reactores y se los utiliza como coprecipitantes de los envenenadores producidos durante la fisión.

En la industria del vidrio el óxido cérico reemplaza con ventaja a los óxidos de antimonio y de arsénico usados para la oxidación de las impurezas de hierro ferroso. Además de su acción química, el color del óxido cérico compensa el tinte del hierro y la transparencia del vidrio resultante resiste la exposición a los rayos solares, a la luz ultravioleta o a los rayos γ (θ).

La adición de metales de tierras raras al hierro y al acero mejora su deformabilidad plástica. Un contenido de 0,3-0,5 % en lantánidos aumenta la plasticidad al doble. Estos actúan como colectores de oxígeno y de azufre en los sistemas metálicos y tienen un notable efecto nodulizante sobre el grafito, exaltando, co-

mo consecuencia, su maleabilidad.

El cerio mejora las propiedades plásticas del cromo, y también son de interés industrial las aleaciones basadas en los sistemas magnesio-cerio y magnesio-neodimio para uso a temperaturas de 250°C, dada su gran resistencia a la tracción aún a estas temperaturas. En Inglaterra y en los Estados Unidos de América se usan aleaciones con "misch-metal" (las distintas aleaciones de tierras raras en general se denominan "misch-metal") para la fundición de partes de los motores a retropropulsión, en las cuales, además de la resistencia al calor, se necesitan buenas propiedades de vaciado. El "misch-metal" le confiere resistencia a la oxidación a las aleaciones del níquel, dureza al cobre y resistencia a alta temperatura al aluminio (4).

Los óxidos de tierras raras se usan como catalizadores del proceso de cracking del petróleo, en la deshidrogenación de los hidrocarburos, para la hidrogenación del monóxido de carbono a presiones altas con formación de isoparafinas y en la síntesis de hidrocarburos líquidos a partir de dióxido de carbono e hidrógeno, para mencionar solamente algunas de las reacciones orgánicas en las que son útiles. Se usan puros o como aditivos a otros catalizadores (4,9).

Uno de los usos más importantes de las tierras raras es su aplicación en la síntesis de cristalofósforos. Estos transforman distintas clases de energía en luz, y son indispensables en mu

chas ramas de la industria : sirven como recubrimiento en las lámparas luminiscentes, se usan para las pantallas de los instrumentos de rayos electrónicos, oscilógrafos catódicos, tubos de televisión y de radar, pantallas de rayos X y para la investigación de irradiaciones radioactivas (10).

Las exigencias de la tecnología moderna en cuanto a luminóforos son muy estrictas. En algunos casos, como en los luminóforos de lámparas, los espectros de emisión tienen que cubrir un amplio intervalo de longitudes de onda, con una distribución de potencia uniforme, mientras que en otros casos toda la emisión debe estar concentrada en un intervalo espectral muy angosto. De la misma manera, de acuerdo a su uso tecnológico, la persistencia de la luminiscencia debe variar entre la cien millonésima parte de un segundo y varias horas, para los distintos fósforos. Además, éstos deben ser resistentes a distintas influencias externas, como la acción de la humedad, de la temperatura, de las radiaciones de onda corta y del bombardeo de rayos X. En muchos casos se deben obtener fósforos en un estado sólido muy disperso, como para poder aplicarlos en forma de recubrimiento (para las pantallas, p.ej.), y en otros, se los necesita en forma de grandes monocristales (en los láser, por ejemplo).

En todos los casos se desean fósforos con un alto coeficiente de emisión luminosa, o sea, luminóforos que transformen eficientemente en luz la energía absorbida.

Dada la característica emisión de línea de los lantánidos, éstos son especialmente útiles para las lámparas espectrales e instrumentos de rayos electrónicos. En las lámparas de mercurio de alta presión es necesario aumentar la emisión en la porción roja del espectro para mejorar el color de la luz, y el fósforo empleado debe tener una gran resistencia al calor. El fósforo de silicato de litio, estroncio y bario con activador de manganeso y cerio cumple con estos requisitos.

La inhibición de las bandas individuales de luminiscencia de las tierras raras depende del carácter de la interacción del ión emisor con la red cristalina circundante. Esto se puede aprovechar para la preparación de fósforos de distinta persistencia. Los fósforos de persistencia muy corta, p. ej., se usan para las pantallas de televisión. Un fósforo a base de óxido de calcio activado por plomo y praseodimio de luminiscencia intensa al ser expuesto a excitación catódica y posee baja inercia. El pirofosfato de calcio activado por disprosio, en cambio, resulta útil en instrumentos que necesiten una persistencia de larga duración, como ciertos tipos de oscilógrafos y radares.

Los luminóforos de "flash" se componen generalmente de tierras alcalinas, activadas por europio y samario o por cerio y samario. Estos fósforos, al recibir una irradiación ultravioleta o visible de onda corta acumulan considerables reservas de energía. Los electrones excitados se localizan firmemente en los puntos de-

fectuosos de la red cristalina y necesitan la acción de radiación infrarroja para liberarse y poder recombinarse con los iones del activador, emitiendo fluorescencias, verde en los fósforos activados por cerio y samario, y anaranjado en los que contienen europio y samario.

Se encontró que con la ayuda de fósforos de sulfuro de estroncio activados por samario y europio, se puede registrar excitación correspondiente a 0,005 Roentgen al irradiarlos con rayos γ . Se estableció una relación lineal entre la energía luminosa emitida al "dispararse" el fósforo de "flash" y la dosis de radiación excitante, desde 0,005 a varios miles de Roentgens. De esta manera sirven como base para dosímetros de control diario del personal expuesto a este tipo de radiaciones (10).

CAPITULO II

FLUORESCENCIA : FUNDAMENTOS TEORICOS.

Las primeras observaciones de emisión de luz por parte de sustancias no incandescentes se remontan a Moncard, quien en 1565 detectó la luminiscencia del extracto acuoso del "lignum nephiticum", y al alquimista boloñés Vicente Casciarolo que encontró que la barita calcinada con carbón emitía una luz azulada. Durante el siglo XVII se descubrieron varias otras sustancias, que se llamaron fósforos (del griego phos:luz y phoros:el que lleva). En 1852 Sir. G.C. Stokes describió el comportamiento de diversos sólidos y líquidos que, al ser expuestos a la luz ultravioleta emiten una luz de longitud de onda igual o mayor que la de la radiación excitante. Llamó el fenómeno fluorescencia porque primero lo observó en el espatoflúor.

La luminiscencia es la emisión de luz por parte de una sustancia que se halla a una temperatura relativamente baja; de esta manera se la distingue de la incandescencia. Para que pueda ocurrir luminiscencia la sustancia debe haber absorbido energía apropiada de alguna fuente excitante. En base a la naturaleza de la fuente excitante la luminiscencia se puede clasificar en quimi-, bio-, tribo-, electro-, radio-, cátodo-, cristalino- y fotoluminiscencia.

De todas éstas la fotoluminiscencia, y en especial un tipo particular de ésta, la fluorescencia, es el fenómeno que hasta la fecha ha demostrado ser de mayor utilidad en Química Analítica, originando una bibliografía altamente especializada (11,12). Existen varios libros (13-16) con buena información sobre fundamentos, posibilidades y aplicaciones analíticas de la fluorescencia. También existe una publicación periódica dedicada exclusivamente a este tipo de fenómenos (17). Constantemente se informa acerca de nuevos métodos fluorescimétricos aplicados a distintas disciplinas (18-22), cuya sensibilidad, en el caso de utilizar fuentes laser, p.ej., puede alcanzar niveles de 10^{-12} ppm (23).

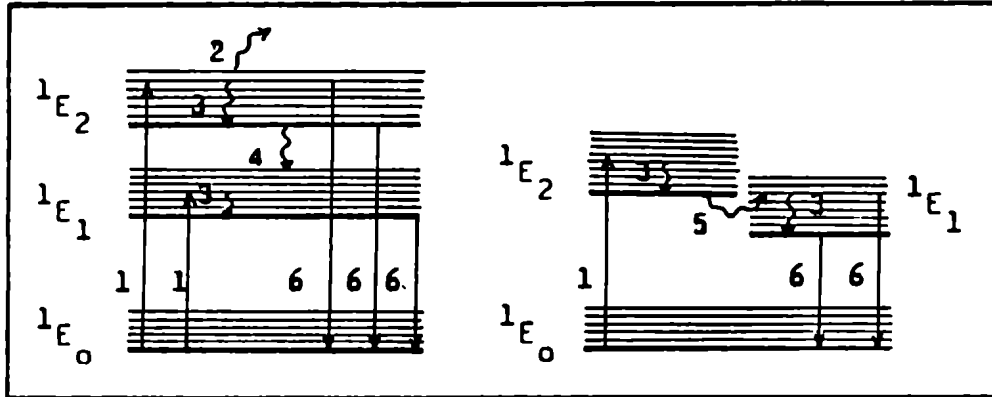
Para que una sustancia pueda presentar fotoluminiscencia sus átomos o moléculas deben haber absorbido radiación electromagnética de energía adecuada. Los estados excitados alcanzados son sumamente inestables y el sistema raras veces tiene un tiempo de vida promedio mayor a 10^{-6} segundos, siendo más común que se desexcite en 10^{-8} o 10^{-9} segundos.

Los mecanismos mediante los cuales las moléculas pueden perder su exceso de energía electrónica y vibracional son varios, y solamente muy pocos de ellos dan origen a emisión luminiscente.

Ordenados de acuerdo a la velocidad decreciente con que ocurren, los procesos de desactivación (Fig. II-1 a II-3) son :

Predisociación y fotodescomposición : ocurre cuando la molécula posee dos estados excitados cuyos niveles de energía se

FIGURA II-1.



1F_0 : estado fundamental singulete

1E_1 , 1E_2 : estados excitados singuletes

1 : absorción

4 : conversión externa

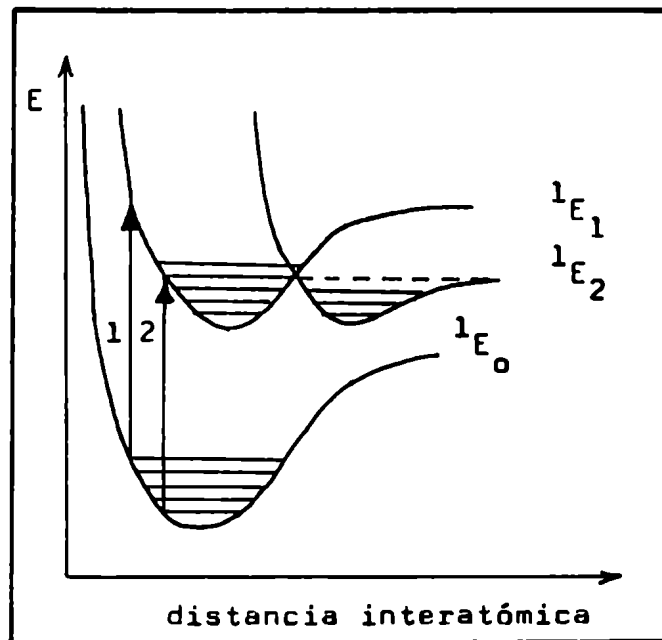
2 : fotodescomposición

5 : conversión interna

3 : relajamiento vibracional

6 : fluorescencia

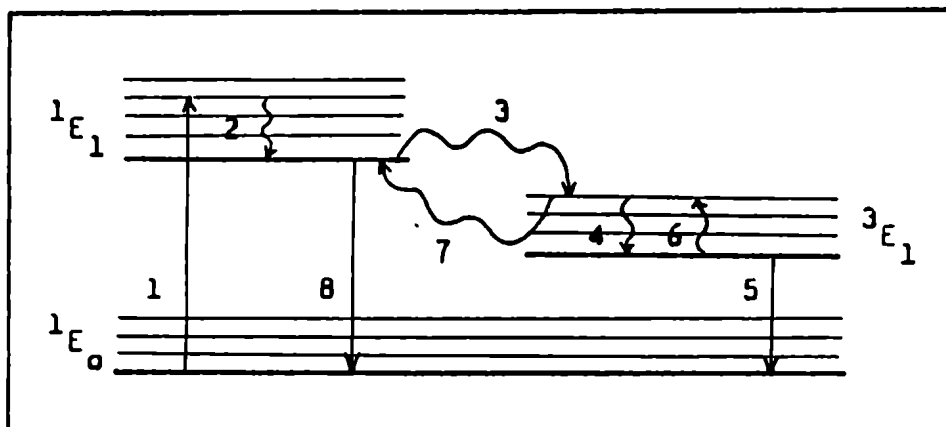
FIGURA II-2.



1 : absorción que conduce a fotodescomposición

2 : absorción que conduce a la predisiociación

FIGURA II-3.



1E_0 : estado fundamental

1E_1 : estado excitado singulete

3E_1 : estado excitado triplete

1 : absorción

2 y 4 : relajamiento vibracional

3 : cruce intersistemas

5 : fosforescencia

6 : reactivación vibracional

7 : cruce intersistemas inverso

8 : fluorescencia diferida

entrecruzan en el diagrama de Morse de tal manera que mediante la excitación se posibilita la ruptura de una ligadura (Fig. II-1 y II-2). En las moléculas complicadas este proceso es frecuente, ya que entre las numerosas uniones de la molécula es probable que haya un par tal, que la energía de excitación de una de ellas sea superior a la energía de disociación de la otra.

Relajamiento vibracional : consiste en la pérdida colisional de energía vibracional, cuyo resultado es el descenso a niveles vibracionales bajos del mismo estado electrónico excitado que la molécula había alcanzado por absorción. En gases a baja presión el proceso ocurre en 10^{-13} a 10^{-12} segundos, mientras que en soluciones necesita solamente de 10^{-14} a 10^{-13} segundos.

Conversión interna : sucede en moléculas que poseen distintos estados electrónicos excitados cuyos niveles vibracionales tienen análoga energía. En este caso la molécula puede llegar al estado excitado más bajo por medio de sucesivos saltos vibracionales, sin emitir cuantos de luz correspondientes a saltos electrónicos. Es muy frecuente en moléculas con uniones flexibles (Fig. II-1).

Conversión externa : el proceso es similar al recién descrito, pero en vez de ser intramolecular es intermolecular, o sea que parte de la energía correspondiente a saltos vibracionales se disipa mediante colisiones. (Fig. II-1). Como tal, el proceso es más rápido en sistemas líquidos (o en solución) que en el estado

gaseoso.

Tanto la conversión interna como la externa pueden llevar a las moléculas también desde el estado electrónico excitado más bajo, al fundamental.

Fluorescencia : la molécula vuelve al estado electrónico fundamental mediante la reemisión del exceso de energía como un cuanto de luz. El proceso es relativamente lento (tiempo de vida promedio 10^{-9} a 10^{-6} segundos) y por lo tanto todos los procesos de desactivación previamente mencionados pueden ocurrir antes. Como consecuencia del relajamiento vibracional, la emisión de luz toma lugar con mayor probabilidad a partir del estado vibracional más bajo del nivel electrónico excitado alcanzado mediante la absorción. Si hay conversión interna y externa la emisión ocurrirá a partir del estado electrónico excitado más bajo (caso más frecuente). Si esos procesos llevan a la molécula al estado fundamental, no se observa fluorescencia, lo mismo que si ocurre predisiociación o fotodescomposición de la molécula.

Todos los procesos de desactivación no radiativa ocurren simultáneamente y están facilitados y acompañados por la disipación de calor (o sea, por el aumento de la energía cinética), Esta es la causa por la cual la fluorescencia es un fenómeno relativamente raro. La mayoría de las moléculas excitadas disipan su exceso de energía mediante procesos de desactivación no radiativos como los mencionados, sin tener oportunidad de reemitir, en forma de luz,

la energía previamente absorbida.

Cruce intersistemas : es una transición "prohibida" porque involucra un cambio de spin, o sea, un cambio de multiplicidad en la molécula excitada. Que el proceso sea "prohibido" significa que es muy poco probable, pero el acoplamiento spin-órbita o las perturbaciones ocasionadas por átomos pesados o paramagnéticos posi bilitan su ocurrencia (Fig. II-3).

Fosforescencia : es la emisión de un cuanto de luz corres pondiente a la desexcitación de la molécula desde el estado excita- do de la nueva multiplicidad (alcanzado por el cruce intersistemas) al estado fundamental (Fig. II-3) Pero este proceso también involu- cra un cambio de multiplicidad y por lo tanto la molécula excitada tiene un tiempo de vida promedio relativamente largo (de 10^{-4} a 10 segundos o más). Debido a esto, todos los procesos de desactiva- ción no radiativa se posibilitan todavía más que en el caso de la fluorescencia y por lo tanto la fosforescencia es un fenómeno aún más raro que la fluorescencia, aumentando la probabilidad de su o- currencia con la disminución de la temperatura.

Luminiscencia diferida : tiene lugar cuando, por reactiva- ción térmica, la molécula en su nuevo estado de multiplicidad sufre un cruce intersistemas inverso y luego emite luz al decaer final- mente al estado fundamental (Fig. II-3). Dado que involucra dos procesos "prohibidos", su ocurrencia es rara y la vida promedio

de la molécula excitada es relativamente larga.

Fluorescencia excimer : se produce cuando la especie excitada es un dímero y se desactiva emitiendo energía luminosa.

Extinción de la fluorescencia.

Si N_0 moléculas se hallan en su estado fundamental de energía E_0 y se irradian con una frecuencia adecuada para su excitación, el número de moléculas N_i en el estado excitado, de energía E_i está dado por la ley de distribución de Boltzmann :

$$\frac{N_i}{N_0} = e^{-(E_i - E_0)/kT} \quad (II-1)$$

donde k es la constante de Boltzmann y T es la temperatura absoluta.

Si las moléculas excitadas vuelven a su estado fundamental exclusivamente a través de la emisión fluorescente, a un tiempo t cualquiera después de haber cesado la excitación el número de moléculas que permanecen en el estado excitado, $N_{i,t}$, está dado por :

$$N_{i,t} = N_i e^{-k_f t} \quad (II-2)$$

siendo k_f la probabilidad de desexcitación fluorescente.

Se define el tiempo de vida propio de la molécula como $\tau_0 = 1/k_f$. El tiempo de vida media $\tau_{\frac{1}{2}}$ es el tiempo necesario pa-

para que el número de moléculas excitadas disminuya a la mitad de su valor original ($N_i/2$). Por lo tanto $\tau_{1/2} = 0,693 \tau_0$.

El tiempo de vida propio se puede calcular a partir de la curva espectral de absorción (24-26) ya que está relacionado con las probabilidades de las transiciones electrónicas, y a través de ellas, con el área encerrada bajo la banda de absorción :

$$1/\tau_0 = 3.10^{-9} \eta^2 (\bar{\nu}_0)^2 \int \epsilon d\bar{\nu} \quad (\text{II-3})$$

donde η es el índice de refracción, $\bar{\nu}_0$ es el número de onda en el centro de la banda de absorción y ϵ la absorptividad molar.

En consecuencia, cuanto mayor es la absorptividad molar tanto menor es el tiempo de vida de la molécula excitada.

Mientras perdura la excitación, y si el sistema está en estado estacionario, se genera el mismo número de moléculas excitadas que las que se desactivan por fluorescencia :

$$k_f N_i = k_a P N_0 \quad (\text{II-4})$$

donde k_a es una medida de la probabilidad de que ocurra absorción y P es la potencia radiante de la fuente excitante.

La eficiencia cuántica o rendimiento cuántico ϕ_0 se define como la relación entre el número de cuantos emitidos y el número de cuantos absorbidos. Por lo tanto :

$$\phi_0 = \frac{k_f N_i}{k_a P N_0} = 1 \quad (\text{II-5})$$

Si además de la fluorescencia existen otros procesos de desactivación, no radiativos, de magnitud constante, la probabilidad total de que se produzcan se puede expresar como :

$$K = \sum_i k_i \quad (\text{II-6})$$

y la ley matemática que describe la extinción es :

$$N_{i,t} = N_i e^{-(k_f + K)t} \quad (\text{II-7})$$

Por lo tanto el tiempo de vida es $\tau = 1/k_f + K$, menor que τ_0 .

Para este caso en el estado estacionario se tiene :

$$k_a P N_0 = k_f N_i + K N_i \quad (\text{II-8})$$

y el rendimiento cuántico es :

$$\phi = \frac{k_f N_i}{k_a P N_0} = \frac{k_f N_i}{k_f N_i + K N_i} = \frac{\tau}{\tau_0} < 1 \quad (\text{II-9})$$

menor que en el caso en que la desactivación ocurre exclusivamente por vía fluorescente.

Además de los procesos de desactivación no radiativa ya mencionados también pueden existir otros, que resultan de la interacción de la especie excitada con otros componentes del sistema, llamados inhibidores. Los inhibidores pueden actuar ya sea favoreciendo el cruce intersistemas, o bien compitiendo por el ligante que produjo el complejo fluorescente, o también desactivando la especie excitada por medio de choques. En este caso el rendimiento cuántico será aún menor :

$$\phi_Q = \frac{k_f}{k_f + K + k_Q(Q)} \quad (II-10)$$

donde k_Q es la constante que relaciona la velocidad de inhibición con la concentración (Q) del inhibidor del sistema.

La ecuación de Stern Volmer relaciona los rendimientos cuánticos en ausencia y en presencia de inhibidores :

$$\frac{\phi}{\phi_Q} = 1 + \frac{k_Q(Q)}{k_f + K} = 1 + K'(Q) \quad (II-11)$$

El rendimiento cuántico está vinculado con el rendimiento energético Θ por la expresión :

$$\Theta = \phi \frac{\nu_e}{\nu_a} \quad (II-12)$$

donde ν_e y ν_a son las frecuencias de la radiación emitida y absorbida, respectivamente.

Si la frecuencia de la radiación emitida es la misma que la de la absorbida, el rendimiento cuántico es igual al rendimiento energético, y la fluorescencia correspondiente se denomina de resonancia, frecuente en gases a baja presión.

Estos parámetros τ y ϕ son características importantes de cada especie emisora en un determinado medio, y se han elaborado diversos métodos para su evaluación (16, 27-37).

Dado que en la mayoría de los casos el tiempo de vida de la especie excitada la hace posible de los procesos de relajamiento vibracional y de conversión interna y externa, la emisión ocurre desde el nivel vibracional más bajo del nivel electrónico ex-

citado más bajo. De este modo la fluorescencia resultante es de menor energía (de mayor longitud de onda, tal como la había observado Sir G.C. Stokes) que la radiación absorbida. Esto es lo que se conoce bajo el nombre de regla de Stokes. La fluorescencia tipo Stokes por lo tanto tiene menor rendimiento energético que cuántico.

También puede ocurrir fluorescencia anti-Stokes, si la especie excitada aumenta su energía mediante colisiones, previo a su desactivación radiativa. En este caso el rendimiento energético es mayor que el rendimiento cuántico.

El corrimiento Stokes mide la energía disipada durante el tiempo de vida de la especie excitada, y se expresa en cm^{-1} :

$$\text{C.S.} = 10^7 \left(1/\lambda_{\text{exc}} - 1/\lambda_{\text{em}} \right) \quad (\text{II-13})$$

Frecuentemente existe una relación de imágenes especulares entre los espectros de absorción y de fluorescencia. Esto se debe a que :

- a) el espaciamiento de los máximos relativos de absorción (debido, predominantemente, a la estructura vibracional del estado excitado) y los del espectro de fluorescencia (que refleja la estructura vibracional del estado fundamental) es bastante similar, aunque no idéntico.
- b) la distribución de intensidades entre los varios componentes vibracionales del espectro de fluorescencia está determinada por el principio de Franck-Condon, de la misma manera que en el es-

pectro de absorción. Dada la similitud de las funciones de onda vibracionales de los dos estados interactuantes, puede esperarse que la distribución de intensidades sea similar.

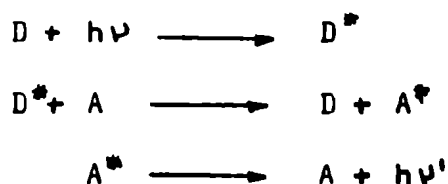
Mecanismos de transferencia de energía.

En algunos casos la excitación de la molécula no ocurre por absorción directa de la energía electromagnética proveniente de la fuente excitante, sino que median en el proceso distintos tipos de transferencia de energía (38).

Los principales mecanismos de transferencia de energía son los siguientes :

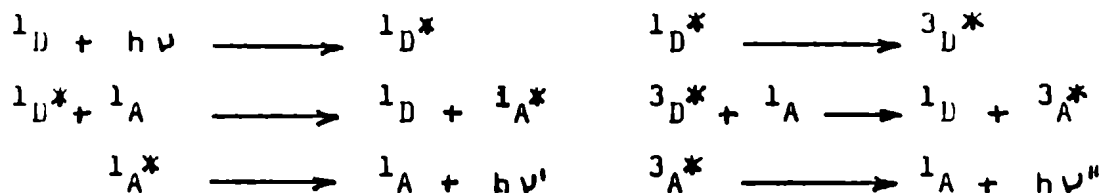
1.- Reabsorción de la energía luminosa emitida por un componente del sistema por parte de otro componente del mismo. Para que pueda ocurrir este tipo de transferencia, los espectros de emisión del donador y de absorción del aceptor deben ser por lo menos parcialmente solapados. La eficiencia del proceso depende del rendimiento cuántico de la fluorescencia del donador y del aceptor, así como de la concentración de ambos. Si existe este proceso, la intensidad luminiscente del donador disminuye, al mismo tiempo que aumenta la del aceptor. Ni los espectros de absorción ni los de emisión del donador y aceptor se ven alterados. La eficiencia de la transferencia de energía no depende de la viscosidad del medio, siempre que ésta no llegue a afectar, a través de las colisiones,

los respectivos rendimientos cuánticos. Este tipo de transferencia ocurre en todo sistema luminescente, en mayor o menor medida, siendo la especie dadora igual a la aceptora (caso trivial). En general :



2.- Transferencia colisional de energía. La energía de una especie excitada se transfiere a otra, mediante colisiones. Por lo tanto todo parámetro que influya sobre la probabilidad de ocurrencia de choques influirá también sobre la eficiencia de la transferencia de energía. El aumento de la temperatura y la disminución de la viscosidad del medio, en consecuencia, favorecen el proceso, a pesar de que ambos disminuyen el rendimiento cuántico de los procesos luminescentes de los dos compuestos involucrados. Los espectros de absorción y de emisión del donador y del aceptor no varían. La condición fundamental para la existencia de este tipo de transferencia de energía es que tanto el donador como el aceptor absorban en la misma zona del espectro. Es un proceso de segundo orden y como tal, la concentración de ambas especies influye sobre su eficiencia. Un tipo particular de transferencia colisional de energía ha sido descrito por Parker y col. (58) que conduce a fluorescencia diferida. Para que esto ocurra, el nivel triplete del aceptor debe ser de menor energía que el del donador, pudiendo producir-

se de esta manera en ciertos casos fluorescencia anti-Stokes. El esquema general es :



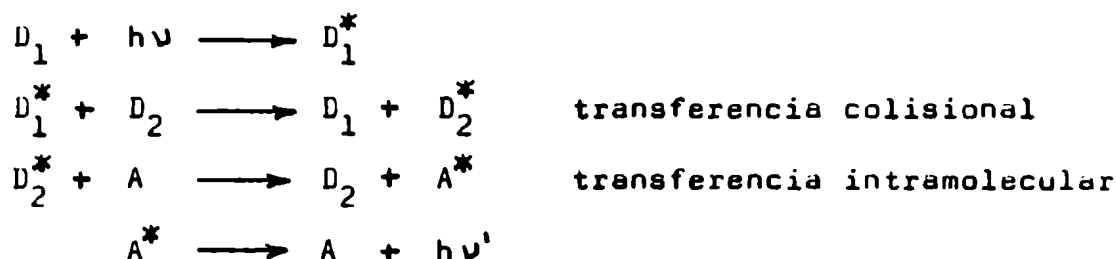
donde los supraíndices se refieren a la multiplicidad de la especie.

3.- Transferencia de resonancia o de Förster. En este caso la transferencia ocurre entre sistemas que se encuentran a distancias mayores entre sí que las colisionales. La condición es que existan dipolos o cuadrupolos en ambas moléculas, donador y aceptor, que puedan entrar en resonancia, y de esta manera posibiliten la transferencia de energía a distancias relativamente grandes. La viscosidad del medio no influye sobre la eficiencia del proceso y los espectros de absorción y de emisión de las sustancias involucradas no se ven alterados.

4.- Transferencia intramolecular de energía. La transferencia ocurre dentro de una misma molécula. Un electrón de un orbital dado absorbe la energía del fotón y la cede a otro electrón que se halla en otro orbital molecular. El segundo electrón excitado es el que finalmente emite fluorescencia al volver a su estado fundamental. Este tipo de transferencia ocurre con frecuencia en las moléculas de complejos, y por consiguiente el espectro de absorción es característico del complejo, mientras que el de emisión depende del

ión central (aceptor).

5.- Transferencia inter-intramolecular de energía. En ciertos sistemas (30) la transferencia de energía ocurre en dos etapas, la primera inter-y la segunda intramolecular. En este caso coexisten dos dadores : uno distinto a la especie fluorescente y el otro, el ligante de la molécula compleja.



Estructura molecular y fluorescencia; influencia del medio.

La probabilidad de que una molécula emita fluorescencia está íntimamente relacionada con sus características estructurales. En general puede afirmarse que las estructuras moleculares con sistemas conjugados, rígidas y planas, tienen mayor probabilidad de emitir fluorescencia que aquellas que no reúnen estas características. Una excelente revisión sobre este tema se encuentra en la obra de Guibault (13) y ha sido tratado en otros libros (16) y trabajos que analizan casos particulares (40-44).

El medio en que se halla la especie fluorescente es de suma importancia, ya que influye sobre la estructura molecular y por ende sobre su capacidad de emitir. Dentro de los factores que

lo condicionan, merecen especial atención los efectos electrostáticos de los solventes, la presencia de átomos "pesados", el efecto inhibidor del oxígeno y muy particularmente el pH y la unión puente de hidrógeno (45-49).

Relación entre la intensidad de fluorescencia y la concentración.

Dado que el número de fotones emitidos es proporcional al número de moléculas o átomos excitados, y éste a su vez es proporcional al número de especies en el estado fundamental, la intensidad de fluorescencia es proporcional a la concentración de la sustancia fluorescente.

El rendimiento cuántico relaciona las potencias fluorescente y absorbida :

$$F = \phi P_a \quad (\text{II-14})$$

y teniendo en cuenta la ley de Beer esto es igual a :

$$F = \phi P (1 - 10^{-\xi cd}) \quad (\text{II-15})$$

donde P es la potencia de la radiación excitante, ξ es la absorptividad molar, c la concentración de la especie fluorescente, y d es el paso óptico del haz excitante.

Cuando el exponente ξcd tiene un valor menor que 0,10, o sea, por ejemplo para concentraciones bajas, se puede efectuar la siguiente aproximación, sin cometer un error mayor del 5 % :

$$F = 2,3\phi P \epsilon_{cd} \quad (\text{II-16})$$

utilizando el desarrollo en serie de Taylor del término $e^{-\epsilon_{cd}}$.

De aquí resulta evidente que la fluorescimetría es especialmente útil para análisis de trazas.

En cambio, para valores tan altos de ϵ_{cd} que el término exponencial resulta despreciable frente a 1, la expresión queda reducida a :

$$F = \phi P \quad (\text{II-17})$$

o sea que en estas condiciones la potencia fluorescente resulta independiente de la concentración de la especie emisora, pero en cambio es una medida directa del rendimiento cuántico del sistema. Asimismo, si se conoce el rendimiento cuántico de la especie, la medición de la potencia fluorescente puede utilizarse para evaluar la potencia de la fuente excitante (actinómetro).

CAPITULO III

MEDICION DE LA FLUORESCENCIA : INSTRUMENTAL.

Los elementos de los que se compone un espectrofluorímetro son esencialmente los mismos que los usados en un espectrofotómetro : una fuente de radiación electromagnética ultravioleta-visible, un sistema óptico colimador y monocromador, y un detector.

La diferencia fundamental entre los dos tipos de equipos reside en que, mientras en espectrofotometría las mediciones se efectúan relativas a la intensidad de la fuente, en espectrofluorimetría se mide la intensidad fluorescente absoluta que llega al detector. Esto impone ciertas condiciones algo especiales al espectrofluorímetro. Por un lado, dado que la intensidad fluorescente es directamente proporcional a la intensidad de la fuente excitante, ésta debe ser de alta potencia. Por otro lado, la disposición de los distintos elementos del espectrofluorímetro debe ser tal que en lo posible la luz excitante no llegue al detector. Esto se logra colocando el detector en un ángulo menor que 180° respecto de la fuente de excitación. Frecuentemente la geometría es de 90° . Además también se usan filtros que minimizan la intensidad excitante que podría llegar al detector aún así, mediante reflexiones. Finalmente, se debe tener en cuenta que la mayoría de los sistemas fluorescentes tienen rendimiento cuántico relativamente bajo, y

que solamente una pequeña porción de la intensidad fluorescente, emitida en todas las direcciones del espacio, llega al detector. Por lo tanto es muy importante que el detector empleado sea de alta sensibilidad. Si se quiere relacionar la señal que produce el detector con la potencia fluorescente teórica de la muestra, se debe tener en cuenta el ángulo sólido abarcado por él, así como su sensibilidad a la longitud de onda considerada :

$$I = S_d \Omega F = S_d \Omega 2.3 \phi P \epsilon_{dc} \quad (\text{III-1})$$

donde I es la señal del detector, S_d es su sensibilidad expresada en volt por cuanto y Ω es el ángulo sólido útil respecto de 4π esterradianes.

En las Figuras III-1 a III-3 se pueden observar los diagramas de los caminos ópticos más frecuentemente usados. Los tres tipos de aparatos tienen distintos alcances y aplicaciones. Los fluorímetros como el esquematizado en la fig. III-1 seleccionan el ámbito de la longitud de onda de la emisión a medir mediante filtros; son muy útiles para análisis de rutina. Con los del tipo de la fig. III-2 se pueden obtener espectros de fluorescencia y por lo tanto seleccionar la longitud de onda de emisión a la cual se desea medir la intensidad, pero no el espectro de excitación. Los aparatos de diseño similar al de la Fig. III-3 permiten obtener información acerca del espectro de excitación así como del de emisión y generalmente disponen de registro automático para ambos tipos de espectros.

FIGURA III-1

ESQUEMA OPTICO DE UN FLUORIMETRO A FILTRO.

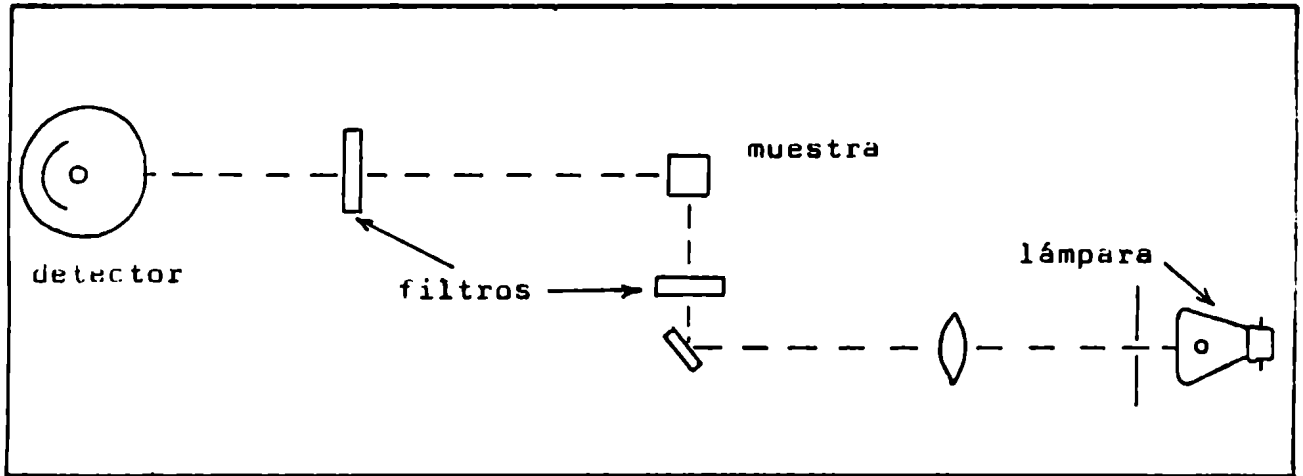
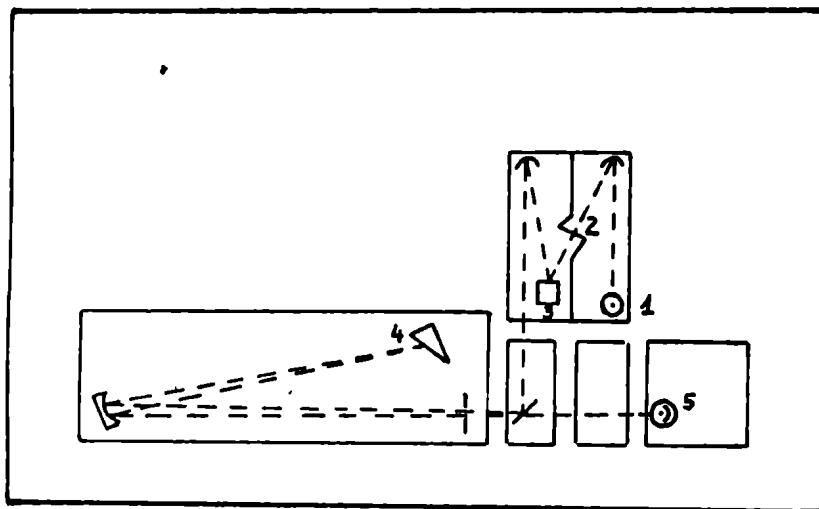


FIGURA III-2

ESQUEMA OPTICO DEL BECKMAN DU CON

ACCESORIO DE FLUORESCENCIA

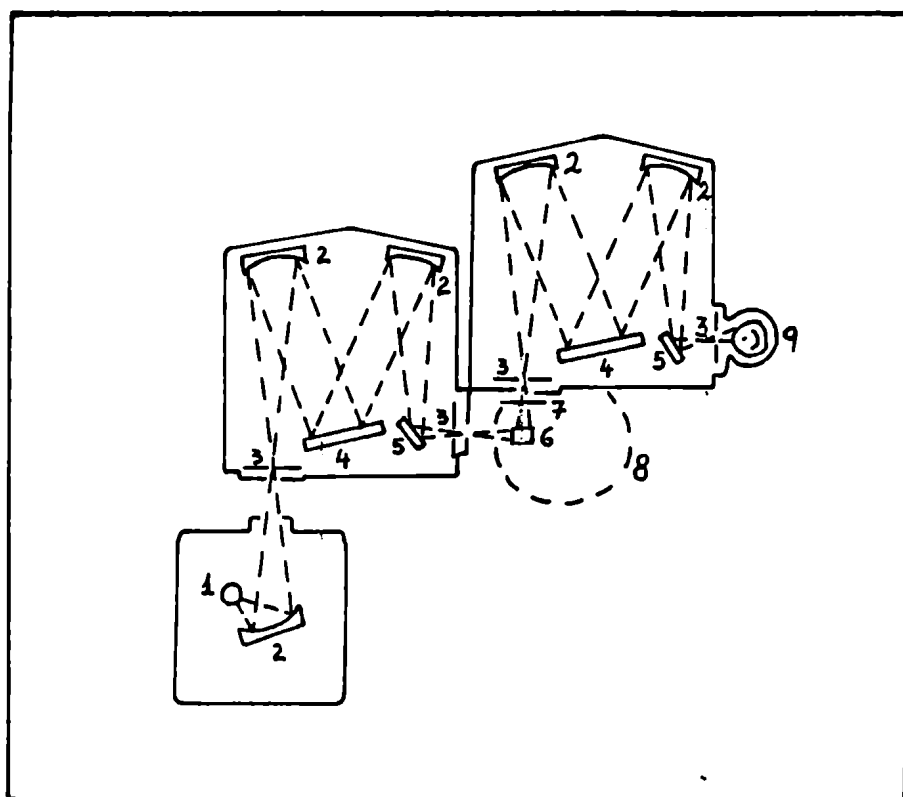


- 1 : lámpara
- 2 : filtro
- 3 : muestra
- 4 : prisma
- 5 : detector

FIGURA III-3

ESQUEMA OPTICO DEL ESPECTROFLUORIMETRO

FARRAND MK I



- 1 : lámpara 2 : espejos elipsoidales 3 : ranuras inter-
cambiables 4 : redes de difracción 5 : espejos
6 : muestra 7 : filtro 8 : portaceldas rotatorio
9 : detector

Los espectros obtenidos con cualquiera de estos instrumentos son, sin embargo, aparentes, ya que dependen de la distribución de la potencia de la fuente en función de la longitud de onda, como así también del espectro de sensibilidad del detector. En los últimos años se han construido equipos que corrigen los resultados teniendo en cuenta los espectros de la fuente y del detector, permitiendo de esta manera obtener los espectros verdaderos de la sustancia estudiada (50-53). Sin embargo, estos aparatos no son, hasta este momento, de uso corriente en los laboratorios. En aquellos equipos que sólo suministran los espectros aparentes, su corrección no es de utilidad en Química Analítica, sino que se deben utilizar las longitudes de onda óptimas aparentes para la elaboración, puesta a punto o aplicación de un método fluorescimétrico.

Tanto en los aparatos con geometría de 90° como en aquellos de iluminación frontal la señal que se mide puede ser atenuada por el efecto de filtro interno. Este efecto es mucho más notable en el primer tipo de geometría que en el segundo, hecho que se puede apreciar en la figura III-4. La corrección de las medidas por el efecto de filtro interno no permite alcanzar mayor precisión, exactitud o sensibilidad en la evaluación de la concentración del analito, pero es necesaria, p. ej., en la aplicación de la fluorescimetría a la estimación de las relaciones molares o de constantes

FIGURA III-4

EFFECTO DE LA GEOMETRIA INSTRUMENTAL

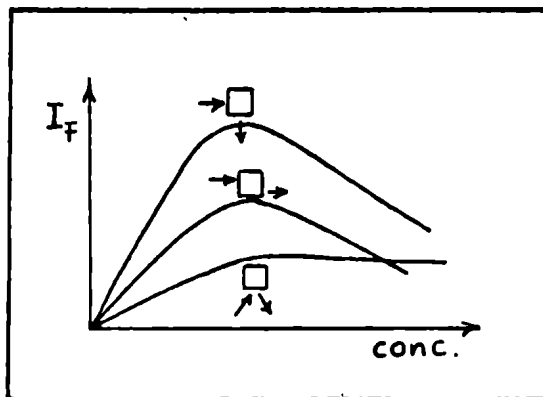
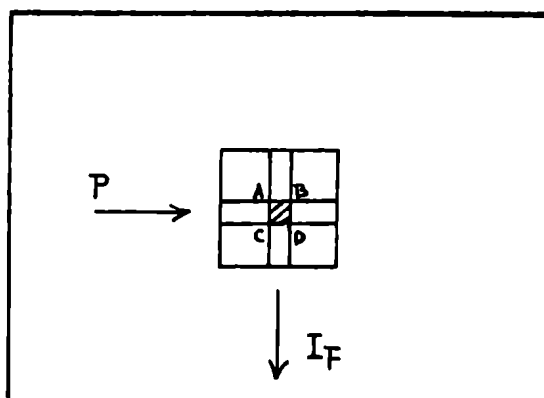


FIGURA III-5

EFFECTO DE FILTRO INTERNO



de inestabilidad de complejos fluorescentes. Una de las causas de este efecto es la atenuación de la potencia de la fuente por parte de la especie fluorescente o de cualquier otra especie que absorba a la radiación excitante. La otra causa es la disminución de la intensidad fluorescente por parte de la misma especie emisora (auto-absorción) o de cualquier otra que absorba a la frecuencia de emisión. En general la primera es mucho más importante que la segunda. Varios investigadores (16,54,55) han analizado cuantitativamente este efecto distorsionante de los resultados. En todos los casos los tratamientos matemáticos parten de ciertas premisas simplificadoras del problema y llegan a expresiones más o menos complicadas, que de todos modos son equivalentes, como lo admite explícitamente Holland (55).

La siguiente es una manera simple de calcular la corrección necesaria si el efecto de filtro interno se debe exclusivamente a la atenuación de la potencia excitante por parte de una sola de las especies que se hallan en la solución. La intensidad que llega a una lámina de solución en el interior de la celda es la transmitida por la fracción de solución que la antecede en la dirección del haz incidente. De esta manera la intensidad fluorescente detectada debe expresarse como :

$$I_d = S_d \Omega 2,3 \phi c I_t \epsilon d = \alpha I_t \epsilon d \quad (\text{III-2})$$

Para obtener su valor teórico, debería conocerse con exactitud la porción de la celda cuya fluorescencia recoge el detector (p. ej.

en la Figura III-5 entre A,R,C y D) e integrar la intensidad transmitida entre AC y BD. En general, para una geometría de 90° se puede aproximar el valor de la intensidad excitante real a la intensidad transmitida correspondiente a la mitad del camino óptico en la celda. Esta intensidad $I_{t\frac{1}{2}}$ se puede relacionar con la intensidad transmitida I_t que emerge de la celda después de atravesarla completamente :

$$-\log T = -\log \frac{I_t}{I_o} = \epsilon cd \quad (\text{III-3})$$

$$-\log T_{\frac{1}{2}} = -\log \frac{I_{t\frac{1}{2}}}{I_o} = \epsilon c\frac{1}{2}d \quad (\text{III-4})$$

de donde se tiene que :

$$T = T_{\frac{1}{2}}^2 \quad \text{o sea} \quad I_{t\frac{1}{2}} = I_o \sqrt{T} \quad (\text{III-5})$$

Por lo tanto para calcular la intensidad corregida I_c se debe multiplicar la intensidad de fluorescencia detectada por el factor $1/\sqrt{T}$:

$$I_c = \frac{I_d}{\sqrt{T}} = \frac{\alpha I_{t\frac{1}{2}} \epsilon d}{\sqrt{T}} = \frac{\alpha I_o \sqrt{T} \epsilon d}{\sqrt{T}} = \alpha I_o \epsilon d \quad (\text{III-6})$$

$$\text{o bien :} \quad I_c = I_d / 0,1\sqrt{\%T} \quad (\text{III-7})$$

Evidentemente este efecto será tanto más pronunciado cuanto mayor sea la absortividad molar de la solución a la longitud de onda de excitación utilizada. Es especialmente importante

en aquellos sistemas en que el ligante y el complejo fluorescente absorben a longitudes de onda muy próximas y que exigen el uso de altas concentraciones de reactivo.

Si además la solución también absorbiera significativamente la radiación emitida, la corrección debería contemplar también la atenuación de esa radiación. La deducción de la corrección es similar a la recién expuesta y la intensidad corregida por ambas causas del efecto de filtro interno es :

$$I_c = \frac{I_d}{\sqrt{T_1 T_2}} \quad (\text{III-8})$$

donde T_1 y T_2 son las transmitancias a las longitudes de onda de excitación y de emisión utilizadas para la medición.

La obtención de valores reproducibles en un equipo fluorescimétrico depende fundamentalmente de la estabilidad de la fuente de excitación, tal como en todos los demás métodos que miden intensidades de emisión absolutas. En general se utilizan lámparas de mercurio (especialmente en los fluorímetros) o bien lámparas de xenón de alta potencia. Estas últimas, en especial, sufren la fluctuación de la posición del arco, cuya consecuencia es una variación notoria de la intensidad de fluorescencia medida. El efecto se hace especialmente grave cuando la lámpara se acerca hacia el final de su vida útil. En la mayoría de los equipos existen accesorios opcionales que minimizan este defecto.

En los últimos años se han desarrollado equipos comercial

les de doble haz que eliminan la emisión de fondo de los blancos, lo mismo que los picos Raman, y disminuyen la altura de los picos debidos a dispersión Rayleigh. También se han propuesto espectrofluorímetros que corrigen automáticamente las mediciones por efecto de filtro interno mediante el uso de una computadora (56) o usan laser de nitrógeno como fuente excitante (57).

CAPITULO IV

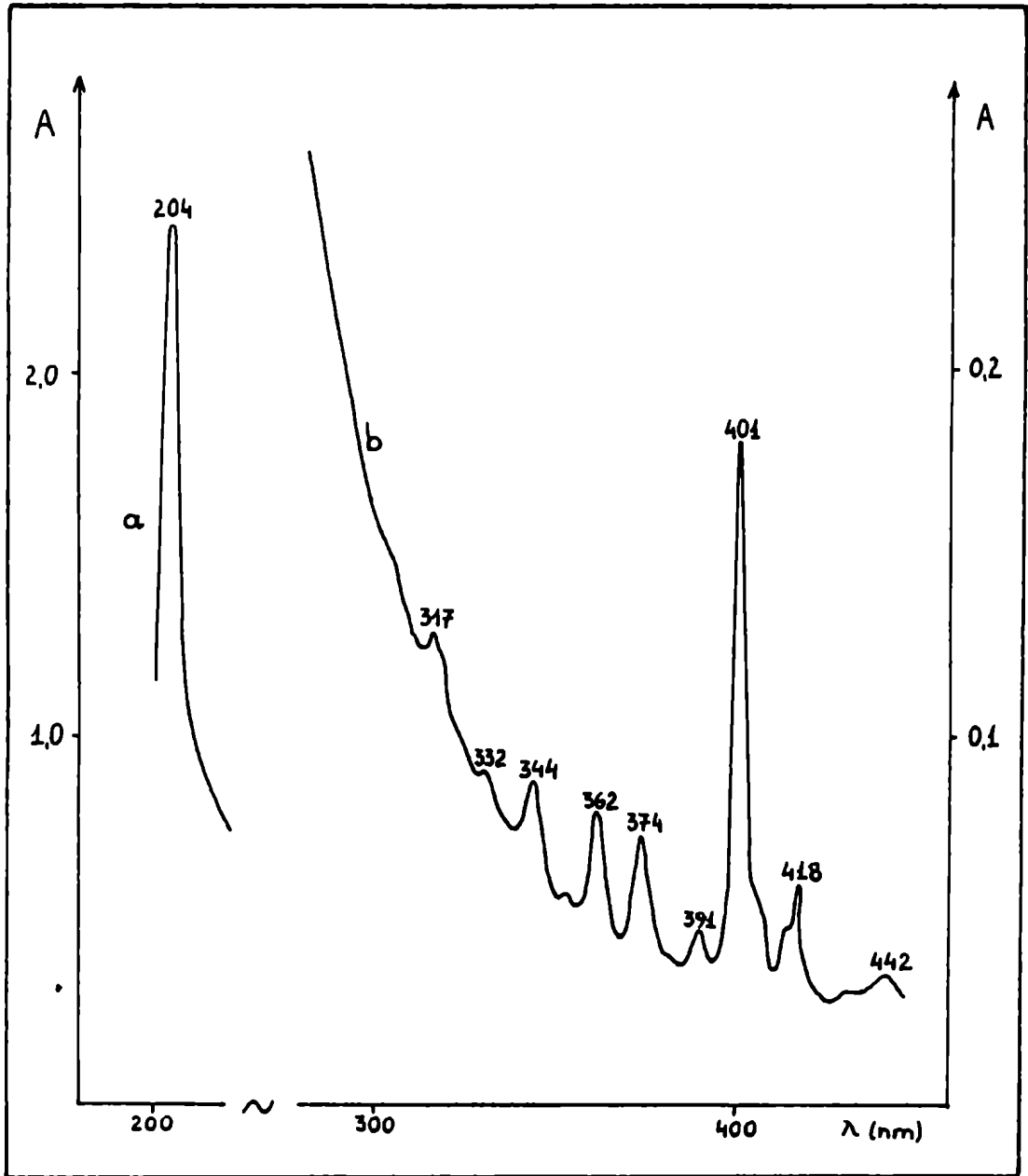
FLUORESCIMETRIA DE LANTANIDOS.

La estructura electrónica particular de los iones de tierras raras, con electrones de la capa 4f, relativamente protegidos del medio que los rodea, es la causa fundamental de que estos iones presenten espectros de absorción prácticamente de líneas (Figuras IV-1 a IV-4). El elevado número de multipletes debido a la interacción spin-orbital da origen a espectros de absorción sumamente complejos. De la misma manera, los espectros de fluorescencia presentan picos muy agudos, y si éstos no son tan numerosos como los de absorción, eso se debe a que solamente para pocas transiciones luminiscentes se observan intensidades fácilmente detectables. Para que la intensidad luminiscente sea de magnitud analíticamente aprovechable, se deben cumplir dos condiciones :

- a) que la absorción de energía sea eficiente, o sea, que el salto electrónico sea de alta probabilidad. Esta condición en general no se cumple, lo cual se demuestra por los valores relativamente bajos de las absorptividades molares de los iones de tierras raras.
- b) que el rendimiento cuántico sea alto, o sea, que los procesos de desactivación no radiativa sean menos probables que el proceso luminiscente. Esta condición sólo se cumple para muy pocos compuestos, y el rendimiento cuántico es particularmente desfavorable pa-

FIGURA IV-1.

ESPECTRO DE ABSORCIÓN DEL SAMARIO EN HCl.



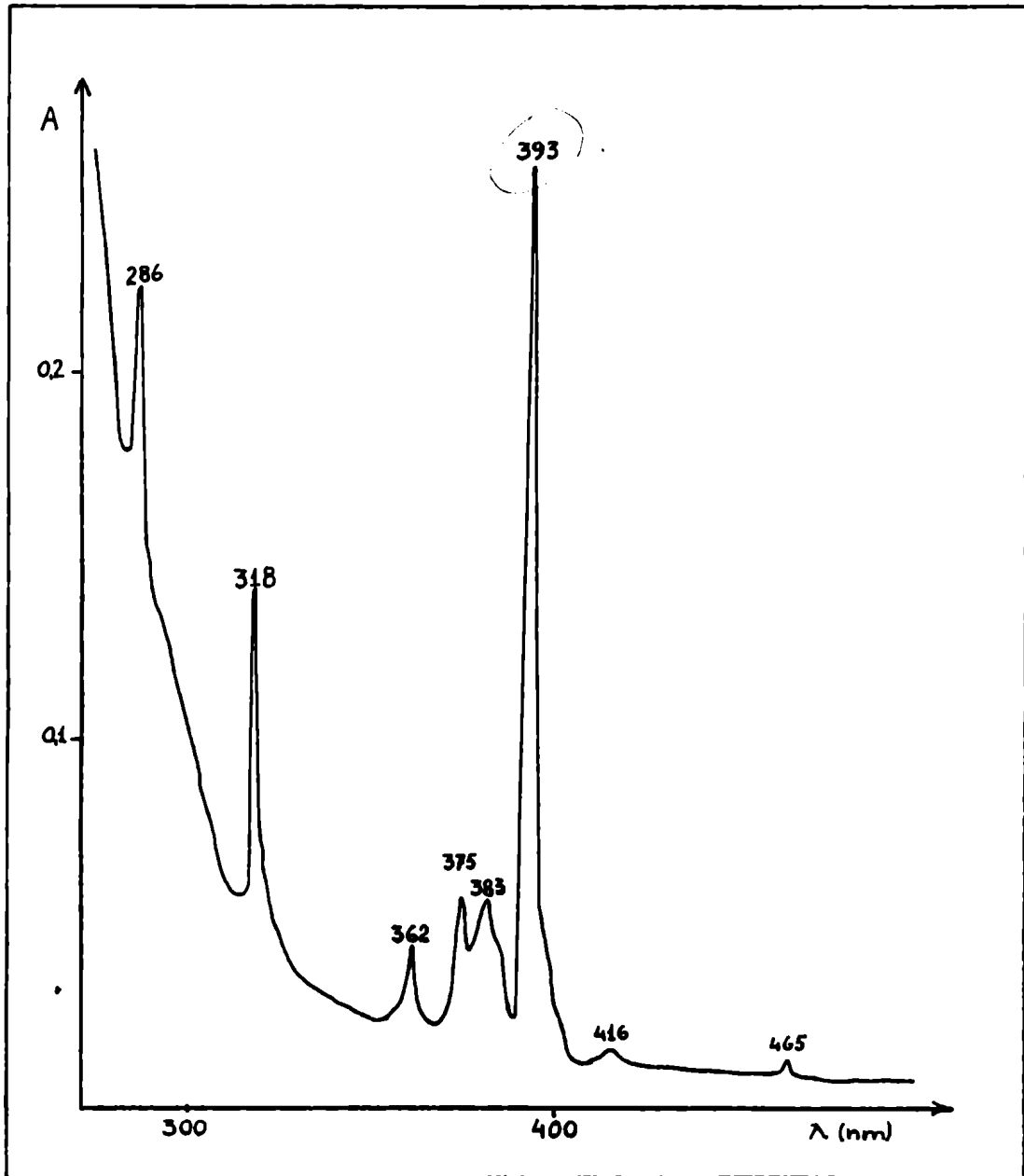
Concentración : a y b 7 mg Sm^{3+} / ml en HCl 0,1 M

Blanco : HCl 0,1 M

Aparato : espectrofotómetro Beckman DU

FIGURA IV-2.

ESPECTRO DE ABSORCIÓN DEL EUROPIO EN HCl.



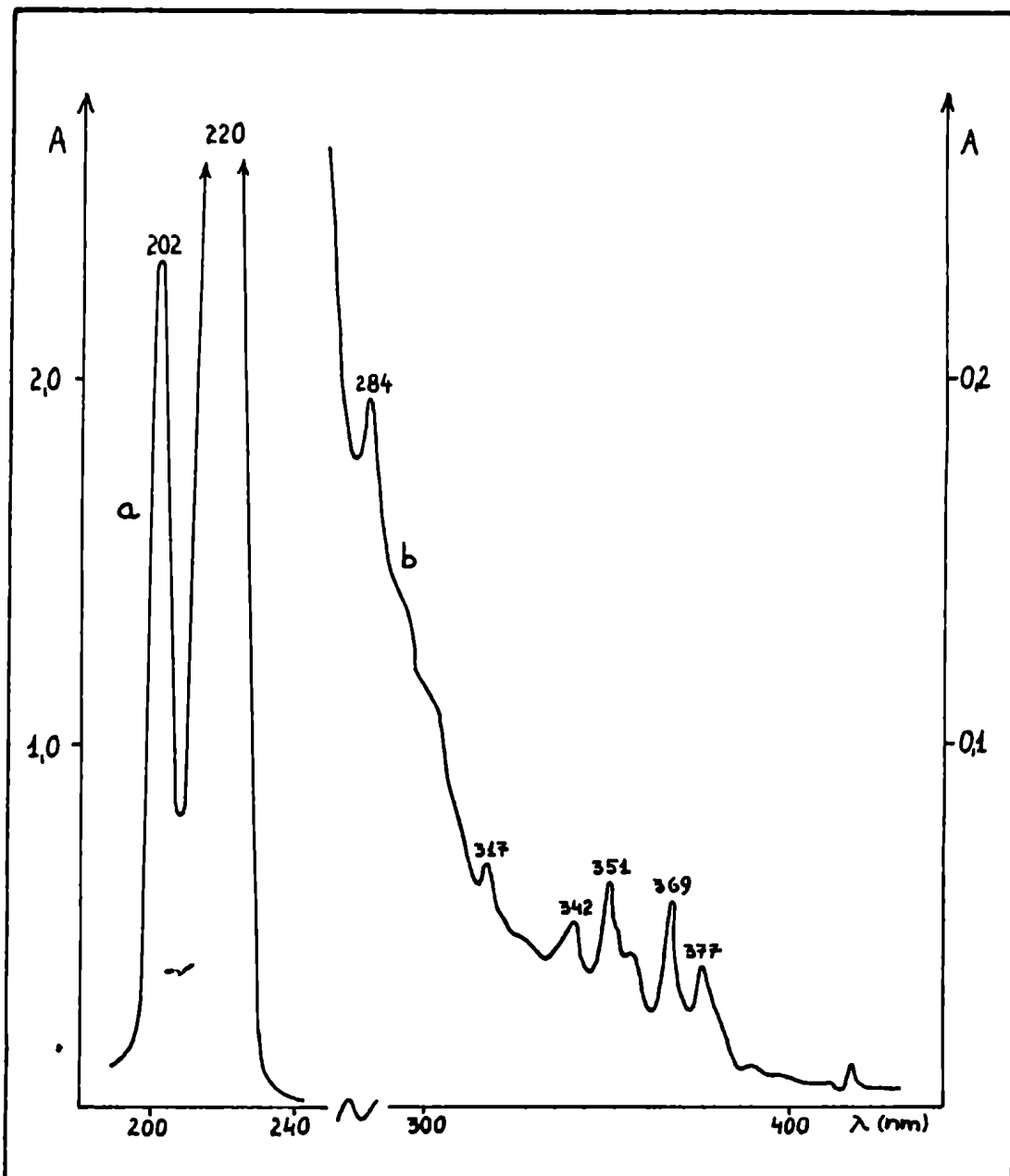
Concentración : 22 mg Eu^{3+} / ml en HCl 0,1 M

Blanco : HCl 0,1 M

Aparato : espectrofotómetro Beckman DU

FIGURA IV-3.

ESPECTRO DE ABSORCION DEL TERBIO EN HCl.



Concentración : a : 200 μg Tb^{3+} /ml en HCl 0,06 M

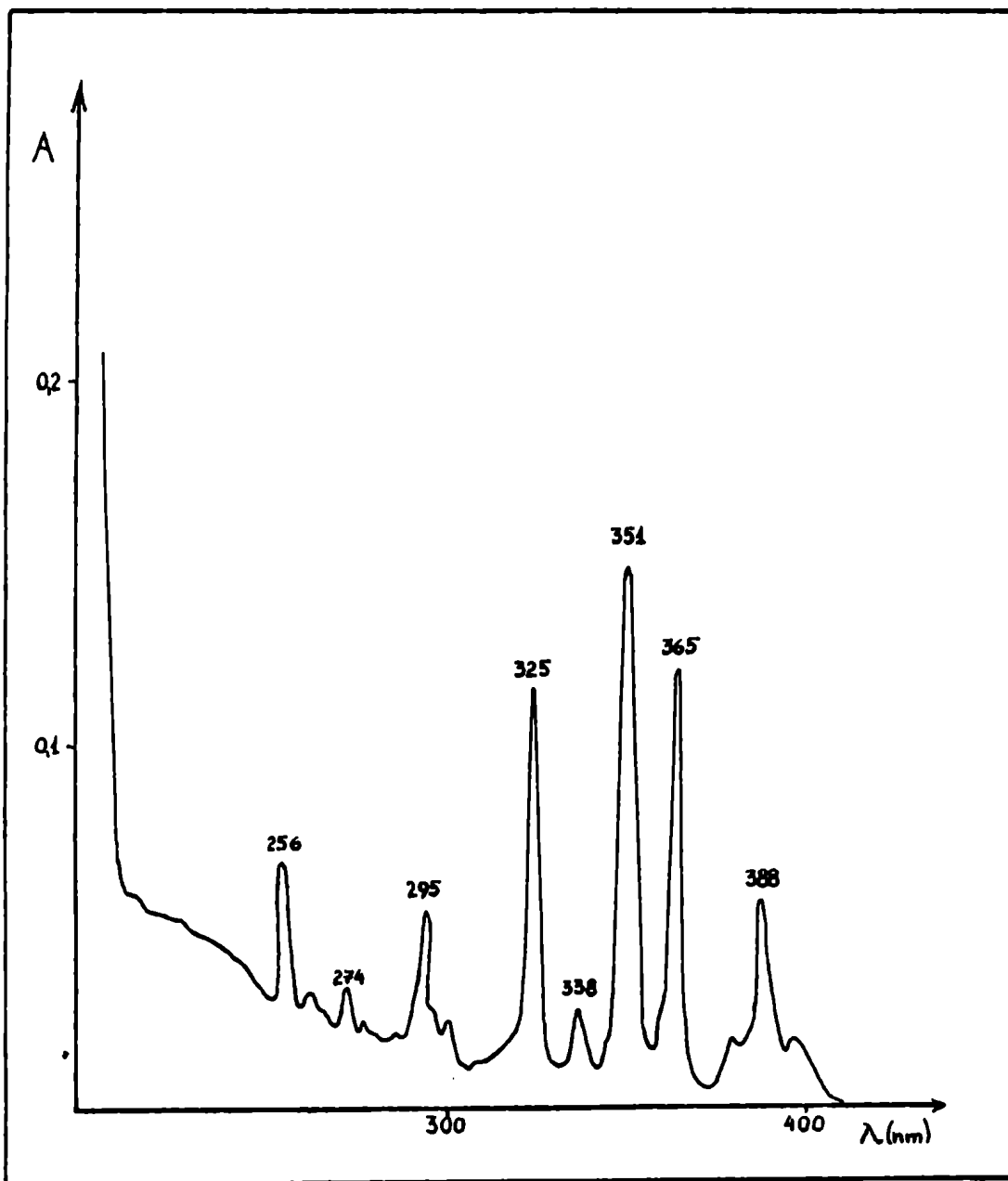
b : 7 mg Tb^{3+} /ml en HCl 0,1 M

Blancos : a : HCl 0,06 M b : HCl 0,1 M

Aparato : espectrofotómetro Beckman DU

FIGURA IV-4.

ESPECTRO DE ABSORCION DEL DISPROSIDO EN HCl.



Concentración : 10 mg Dy³⁺ / ml en HCl 0,1 M

Blanco : HCl 0,1 M

Aparato : espectrofotómetro Beckman DU

ra especies en solución a temperatura ambiente.

Los iones de tierras raras, en forma de cloruros anhidros exhiben fluorescencia de tipo líneas por excitación directa con radiación ultravioleta cercano, pero en soluciones acuosas de concentración moderada solamente el europio, terbio, samario y disprosio trivalentes proporcionan fluorescencia detectable (Figuras IV-5 a IV-8). De acuerdo al estudio realizado por Fassel y Heidel (58) los aniones inorgánicos como el cloruro, bromuro, sulfato, nitrato, seleniato y perclorato producen espectros de fluorescencia idénticos del ión terbio, salvo los efectos de filtro interno atribuibles a la absorción característica de los aniones.

Weissman ya en 1942 (59) informó sobre la posibilidad de obtenerse excitación de los iones de tierras raras por absorción de la luz excitante por parte de otros constituyentes del sistema, con la consiguiente transferencia de energía al ión de tierra rara. Esta manera de excitarlo produce una exaltación de su luminiscencia ya que soslaya la dificultad que estriba en las bajas absorptividades molares propias de estos iones.

Complejos de tierras raras.

Dado que los electrones 4f de los iones de tierras raras están protegidos por el efecto de pantalla de los electrones 5s y 5p, para dar compuestos de coordinación, los orbitales híbridos de-

FIGURA IV-5.

ESPECTROS DE FLUORESCENCIA DEL SAMARIO EN HCl 0,1 N.

(Sm^{3+}) = 7 mg/ml

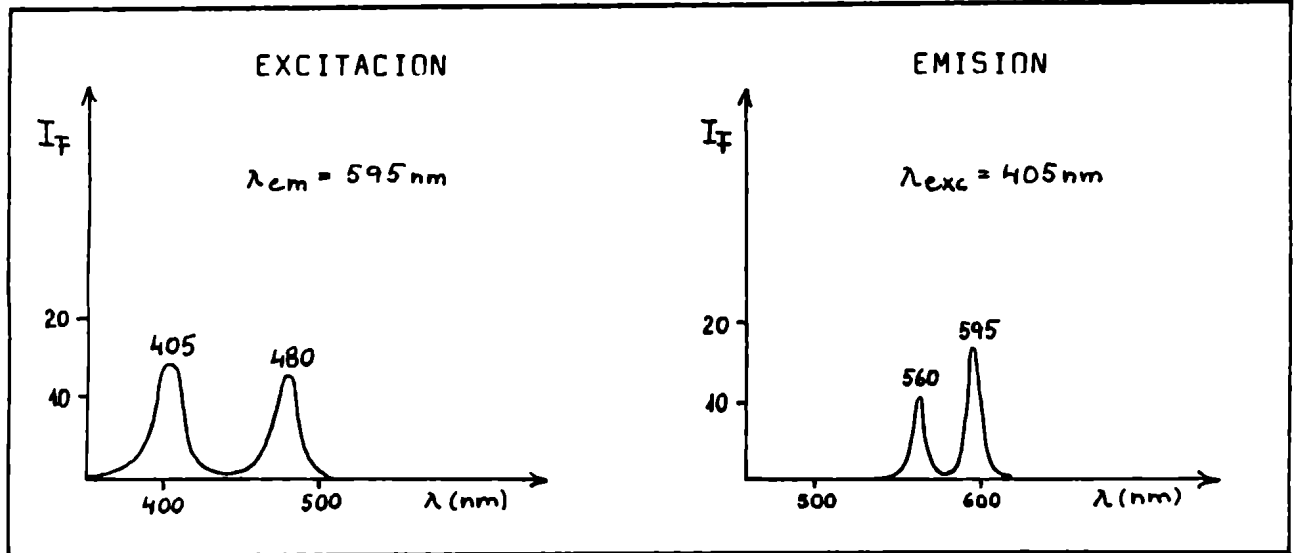


FIGURA IV-6.

ESPECTROS DE FLUORESCENCIA DEL EUROPIO EN HCl 0,1 N.

(Eu^{3+}) = 5 mg/ml

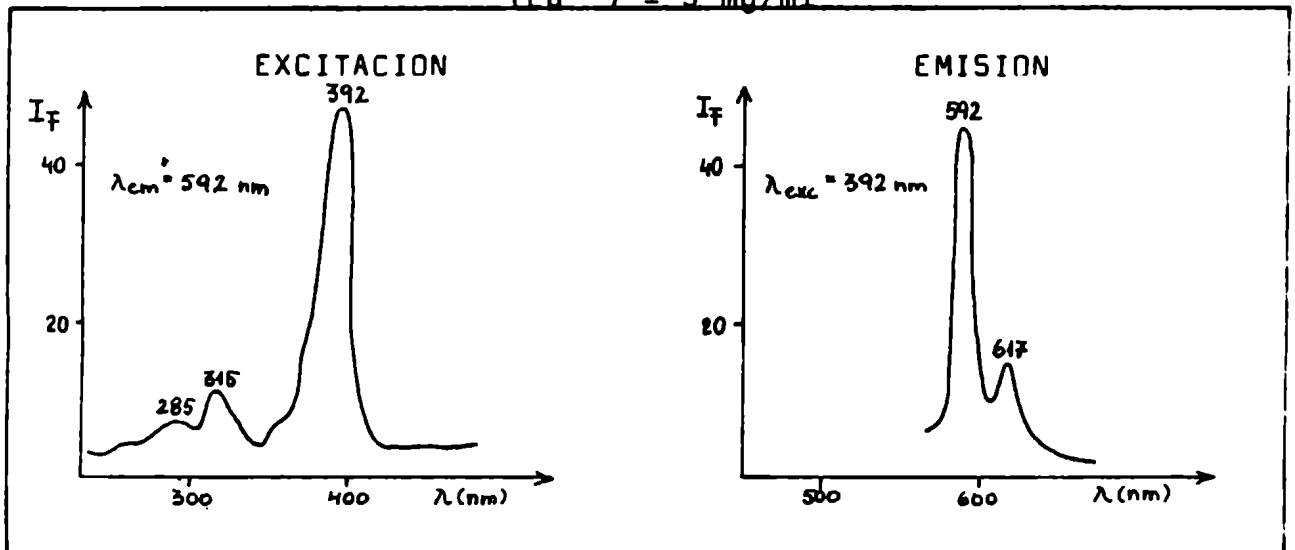


FIGURA IV-7.

ESPECTROS DE FLUORESCENCIA DEL TERBIO EN HCl 0,1 N.

(Tb³⁺) = 24 μg/ml

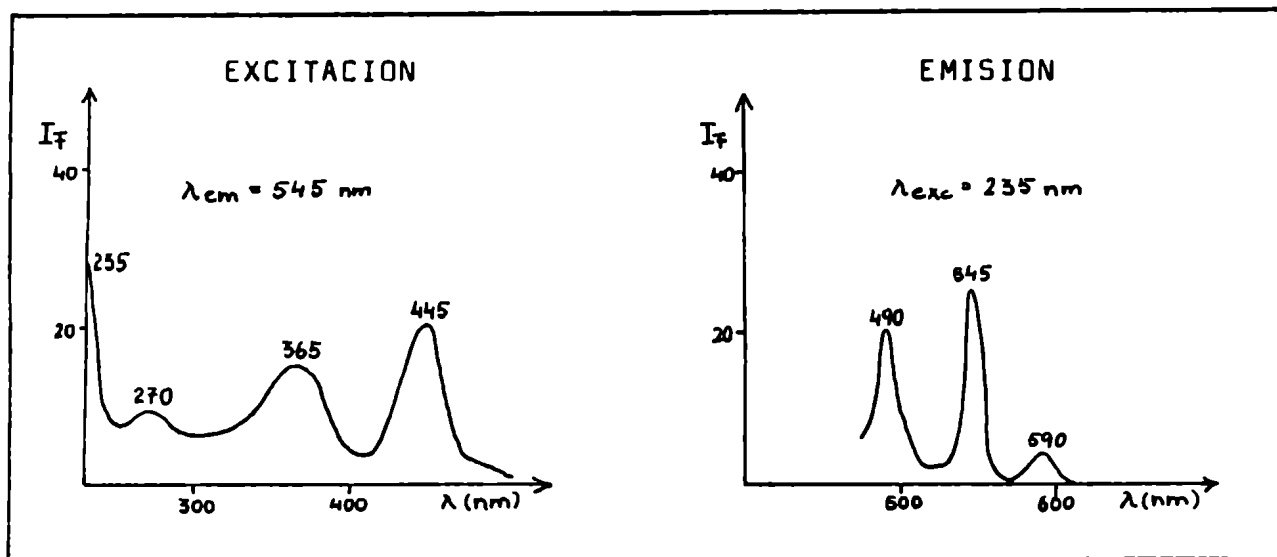
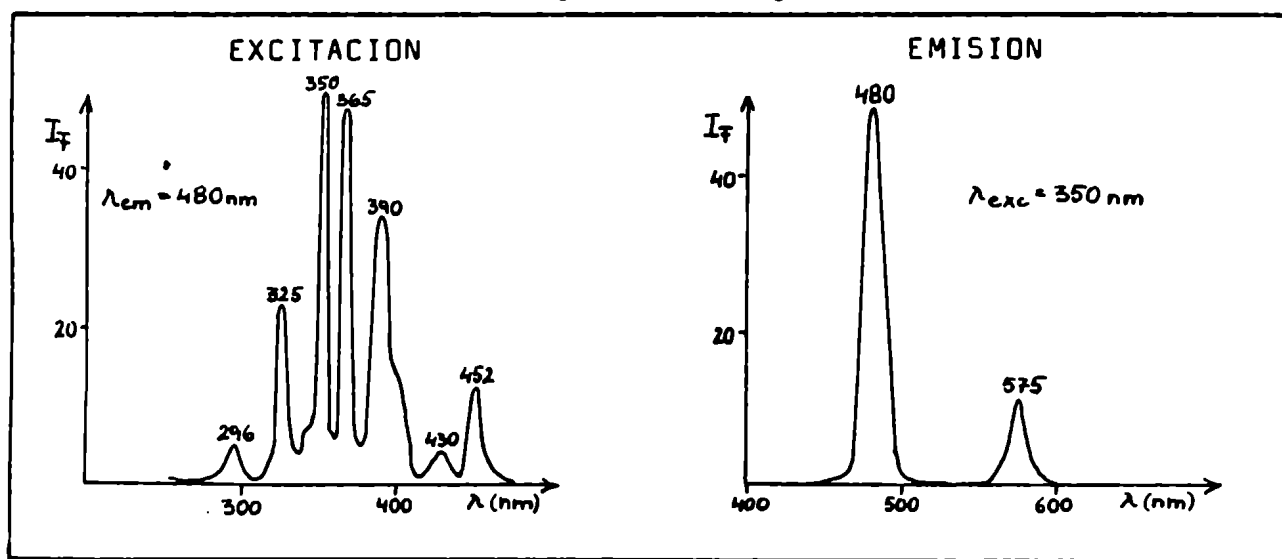


FIGURA IV-8.

ESPECTROS DE FLUORESCENCIA DEL DISPROSIO EN HCl 0,1 N.

(Dy³⁺) = 10 mg/ml



ben formarse utilizando los normalmente desocupados 5d, 6s y 6p. Los requerimientos energéticos para este tipo de hibridación son tan grandes, que solamente con la intervención de los ligantes más fuertemente dadores de electrones puede ocurrir, y en la mayoría de los casos la atracción entre el catión y el ligante es de tipo electrostático, aunque tampoco se pueden excluir las interacciones covalentes. A causa de esto los iones de tierras raras se coordinan principalmente con ligantes que contienen átomos de oxígeno, siendo, como es de esperar, más estables cuando existe la posibilidad de formación de quelato. Los valores de las constantes de formación de los complejos refleja este hecho, siendo log K del orden de 0,3 a 5 para aniones inorgánicos, y llegando a tener valores del orden de 22 para el ácido dietilentriamin N,N,N',N',N''pentaacético (60).

Aunque en muchos casos el número de coordinación admitido es seis, cada vez se presentan evidencias más numerosas de casos en que el ión de tierra rara coordina hasta siete, ocho y aún diez donores de pares electrónicos (61,62).

Las cetonas orgánicas y muy especialmente las β -dicetonas son los ligantes más frecuentemente usados para la exaltación de la intensidad de fluorescencia de los iones de tierras raras.

Las β -dicetonas en general forman complejos con los iones de tierra raras, mientras que las cetonas, utilizadas como solventes, transfieren su energía de excitación vía intermolecular

o bien a un complejo que contiene el ión, o al ión mismo (63-66).

En el caso de un β -dicetonato el fenómeno de fluorescencia sensibilizada se puede subdividir en las siguientes etapas (40):

1.- La β -dicetona absorbe energía de la fuente de excitación a una frecuencia dada, de acuerdo a los sustituyentes existentes en el anillo del quelato, pasando a un estado singulete excitado. La intensidad de la absorción no depende apreciablemente de los sustituyentes del quelante.

2.- El cruce intersistemas lleva la parte orgánica del quelato a un estado triplete. La eficiencia de este proceso depende fundamentalmente de los sustituyentes y está en competencia con la desactivación intramolecular no radiativa que lleva la especie al estado singulete fundamental. La energía del estado triplete depende directamente de los sustituyentes.

3.- La transferencia de energía desde el estado triplete orgánico al ión de tierra rara quelado involucra una interacción fuerte entre un nivel vibracional del quelato en la configuración triplete y el nivel excitado del ión de tierra rara. Para que la transferencia sea eficiente la energía del nivel triplete involucrado debe ser ligeramente superior, pero lo más cercano posible, a la energía del nivel excitado del ión central del quelato. Sin embargo, la mayor cercanía de la energía del nivel triplete a un nivel excitado dado del ión de tierra rara no determina la mayor o menor pro

babilidad de emisión a partir de ese nivel excitado.

4.- La desactivación radiativa del ión de tierra rara ocurre con una probabilidad que depende del campo perturbador del ligante. La existencia de un campo eléctrico molecular asimétrico alrededor del ión quelado aumenta la probabilidad de las transiciones intra 4f, prohibidas por paridad, y por lo tanto los sustituyentes del compuesto quelante son de gran importancia. La intensidad relativa de la línea de emisión depende de esta probabilidad, comparada con la de la desactivación no radiativa del ión.

Numerosos investigadores han estudiado este tipo de ligantes para exaltar la fluorescencia de los iones de tierras raras (40, 59, 64-71) pero sólo relativamente pocos desde el punto de vista analítico (72-77). El ligante que aparentemente proporciona mayor sensibilidad para la determinación de europio y terbio (1 ppb) es el 1,1,1,5,5,5-hexafluoro 2,4-pentanodiona (76). Los derivados de la pirrazolona, del ácido salicílico y de la o-fenantrolina también han sido utilizados con fines analíticos (78-80).

, El mecanismo de transferencia de energía intermolecular que ocurre entre numerosos aldehidos y cetonas y ciertos iones de tierras raras consiste en la desactivación no radiativa de la molécula orgánica de su nivel triplete excitado al nivel singulete fundamental como consecuencia de una colisión con el ión de tierra rara. Evidentemente la transferencia de energía será tanto más eficiente cuanto mayor sea el tiempo de vida de la molécula en el es-

tado triplete, ya que tanto mayor será la probabilidad de un encuentro colisional mientras la molécula está excitada. Desde este punto de vista un aumento de la temperatura sería contraproducente (lo mismo que la presencia de oxígeno en la solución, que inhibe el estado triplete) ya que el aumento de vibraciones de la molécula aumenta la probabilidad de su desactivación no radiativa. Por otro lado, el aumento de temperatura produce un aumento del número de colisiones y por lo tanto favorece la transferencia intermolecular de energía. Lógicamente la presencia de iones extraños disminuye la eficiencia de la transferencia por constituir una competencia para los iones de tierras raras en cuanto a colisiones. La presencia de agua en la solución también disminuye la eficiencia de la transferencia, probablemente porque al coordinarse al ión de tierra rara impide un encuentro íntimo con el donador (63, 81).

En general se puede afirmar que en el caso de transferencia intramolecular de energía la utilidad analítica depende fundamentalmente de la estabilidad del complejo formado, porque si se necesita una concentración de ligante muy superior a la del ión a determinar para que este último reaccione cuantitativamente, el exceso de ligante puede actuar como filtro interno, disminuyendo la sensibilidad del método.

En cuanto a la transferencia intermolecular de energía, ésta exige el uso de una alta concentración de donador (que puede ser el solvente mismo) por el tipo de fenómeno involucrado, y por

lo tanto el efecto de filtro interno es inevitablemente notorio. En estos casos se puede recurrir a una geometría de iluminación frontal del aparato espectrofluorimétrico, en vez de la más común a 90° .

Métodos analíticos informados en la bibliografía.

Alrededor de 1965 comenzó a surgir el uso analítico de la fluorescencia estimulada de los iones de tierras raras.

En la Unión Soviética un grupo de investigadores ha estudiado los diversos complejos orgánicos de las tierras raras. Han aislado y analizado los que forman con sulfofenilmetilpirrazolona, tolilmetilpirrazolona, dibenzoilcetona, dibenzoilmetano, tenoiltrifluoroacetona, y los complejos mixtos de este último y o-fenantrolina, acetilacetona y o-fenantrolina, acetilacetona y 2,2'-dipiridilo, benzoilacetona y piperidina, para mencionar algunos, examinando su utilidad para fines fluorescimétricos (83-88).

En otras partes del mundo también se han estudiado extensamente los procesos de exaltación de la fluorescencia de los iones de tierras raras (26, 40, 59, 64-71, 76, 90-94), habiendo sido elaborada incluso una ecuación en base a datos empíricos para predecir la mayor o menor utilidad de una cetona dada para el análisis de un ión de tierra rara dado (89).

Los iones carbonato, oxalato y tungstato también se han

usado como sensibilizadores con fines analíticos (96-99).

En la Tabla IV-1 se presentan algunos de los reactivos usados, los medios en que se opera y la sensibilidad alcanzada o la zona de respuesta lineal, según cuál se informa en la publicación.

Mención breve de algunas referencias.

Los métodos elaborados por Poluektov, Tishchenko, Kononenko, Kuznetsova y otros colaboradores consisten en la medición de la intensidad de fluorescencia de una solución alcohólica llevada a temperatura de nitrógeno líquido (100), de una solución acuosa (102), de una suspensión (79, 85, 102) o bien de un extracto en fase orgánica (77, 78, 85, 103). En todos los casos las curvas de calibración se han construido en base a la altura del pico de emisión más adecuado en el espectro registrado.

Si bien es de esperar que trabajar con suspensiones debe tener la desventaja de baja reproducibilidad de los datos, no se informa nada al respecto.

Para corregir la interferencia de las otras tierras raras (que en algunos casos es positiva y en otros, negativa) usan el método del agregado patrón, siempre en base a los espectros registrados.

La sensibilidad en todos los casos depende del contenido de la matriz en otras tierras raras, y llega a ser informada como

TABLA IV-1.

REACTIVO	SOLVENTE	ELEMENTO	λ_{EM} (nm)	AMBITO LINEAL O LIM. DET.	REF.
Acido clorhídrico	ague	Tb	545	50 - 200 μ g/ml	58
Fenilmetilpirrazolona	agua-etanol	Tm	476	0,75 - 1 μ g/ml	79
	susp. agua-etanol	Dy	573	9 - 90 ng/ml	81
Tolilmetilpirrazolona	agua-etanol	Tm	476	0,25 - 0,5 μ g/ml	79
	susp. agua-etanol	Dy	573	9 - 90 ng/ml	81
Fenilsalicileto	susp. agua-etanol	Tb	543 545	hasta 51 μ g/ml	103
Antipirina y salicileto	extracto bencénico	Tb	544	0 - 5 μ g/ml	67
2-tenoiltrifluoroacetona y 1,10-fenantrolina	extracto bencénico	Eu	617	0,9 ng/ml	85
		Sm	562	3 ng/ml	
Carbonato de potasio	agua	Eu	620	4 - 800 μ g/ml	96
		Tb	550	0,3 - 70 μ g/ml	
Oxalato de potasio	ague	Tb	545	0,05 - 10 μ g/ml	97

TABLE IV-1. (continuación)

REACTIVO	SOLVENTE	ELEMENTO	λ_{EV} (nm)	AMBITO LINEAL O LIM. DET.	REF.
Tungstato de sodio	agua	Sm	560 595	0.5 $\mu\text{g/ml}$	99
		Eu	590 695	5 ng/ml 0.01 $\mu\text{g/ml}$	
		Tb	545	0.1 $\mu\text{g/ml}$	
		Dy	480	0.01 $\mu\text{g/ml}$	
Acido etilendiamintetraacético y ácido sulfosalicílico	agua	Tb	545	6.4 - 3200 $\mu\text{g/ml}$	105
2-tenoiltrifluoroacetone	dimetil- formamida	Eu	615	0.75-760 ng/ml	75
Dimetilformamida	dimetil- formamida	Eu	615	15.2-1520 $\mu\text{g/ml}$	75
		Tb	545	159 -1590 $\mu\text{g/ml}$	
2-naftoiltrifluoroacetone- óxido de trioctilfosfina	benceno	Eu	615	0 - 5 ng/ml	91
		Sm	565	0.1- 5 $\mu\text{g/ml}$	
Acido 1,2-dihidroxibencen- 3,5-disulfónico (Tirón)	agua	Tb	546	3.4.10 ⁻³ -85 ng/ml	88

TABLA IV-1. (continuación)

REACTIVO	SOLVENTE	ELEMENTO	λ_{EM} (nm)	AMBITO LINEAL O LIM. DET.	REF.
1,1,1,5,5,5-hexafluoro- 2,4-pentanodiona	etanol	Eu	614	1 - 50 ng/ml	76
		Tb	544	1 ng/ml	
Hexafluoroacetilacetona-óxido de trioctilfosfina	metil-ci- clohexano	Tb	545	0,015 - 15 μ g/ml	106
Acido α,α' -etilendiimino di- (ortohidroxifenilacético)	agua-trie- tanol- amina	Tb	545	0,03 - 1,5 μ g/ml	93

del 0,0001 % (85). El error de la determinación como dispersión de los resultados obtenidos raras veces se informa (89,104). En cambio, cuando se estudia la interferencia de las otras tierras raras se informa la cantidad hallada, la agregada, la total hallada por agregado patrón y la diferencia entre ésta y la suma de la hallada más la agregada. (78). No se aclara qué procedimiento se sigue para encontrar estos valores.

Alberti y Massucci (97- 99) encuentran que tanto el oxalato como el tungstato en alta concentración producen un aumento de la solubilidad de los iones de tierras raras en estos medios, y además exaltan la intensidad de fluorescencia de algunos de estos iones. Una solución de tungstato de sodio 0,6 M que dicen regular a pH 9 con una mezcla de bórax-hidróxido de sodio, a temperatura ambiente, permite la valoración de samario, europio, terbio y disprosio. El oxalato de sodio, regulado a pH 7,8 con bórax-ácido clorhídrico es adecuado para la valoración de terbio.

Taketatsu y colaboradores (96) usan el carbonato de potasio como reactivo para exaltar la fluorescencia característica del europio y terbio trivalentes en solución acuosa y a temperatura ambiente. Normalizan las lecturas del aparato contra la intensidad fluorescente del sulfato de quinina y del complejo que forma el aluminio con el ácido 2,2'-dihidroxi-1,1'-azonaftaleno-4-sulfónico, de acuerdo a la longitud de onda usada. Informan que las curvas de calibración son lineales entre 0,3 y 70 μ g/ml de terbio y entre

4 y 800 $\mu\text{g/ml}$ de europio. De acuerdo al estudio de los iones interferentes, recomiendan el método para la determinación de europio y terbio en presencia de itrio, gadolinio y lutecio.

Belcher y sus colaboradores (75) han estudiado la valoración del europio y terbio con 2-tenoiltrifluoroacetona en solución de dimetilformamida. Encontraron respuesta lineal para el europio entre $5 \cdot 10^{-9}$ y $5 \cdot 10^{-6}$ M con una sensibilidad de 0,75 ng/ml. La indeterminación informada es muy baja, del orden de 7 %. El solvente mismo (o el acetonitrilo usado como solvente) permite la valoración de ambos iones en concentración entre 10^{-4} y 10^{-2} M (europio) y entre 10^{-3} y 10^{-2} M (terbio).

Shigematsu y col. (91) usan 2-naftoiltrifluoroacetona como reactivo y determinan samario y europio después de una extracción con benceno.

Williams y Guyon (76) elaboraron un método de determinación de europio y terbio con 1,1,1,5,5,5-hexafluoro-2,4-pentanodiona. La sensibilidad es de 1 ppb para ambos iones. Los autores estudiaron la interferencia de no solamente los iones de tierras raras, sino de numerosos otros cationes y aniones.

Taketatsu y Yoshida (93) estudiaron el ácido α, α -etilen diimino(o-hidroxifenilacético) para la valoración de terbio. Informan que se produce un complejo 1 : 1 en solución acuosa y se obtiene respuesta lineal entre 0,0015 a 0,015 $\mu\text{g/ml}$ de terbio en la escala de máxima sensibilidad del aparato. Si bien varios iones de

tierras raras producen interferencia, el torio es el que interfiere más seriamente.

CAPITULO V

APARATOS, REACTIVOS Y CONSIDERACIONES GENERALES.

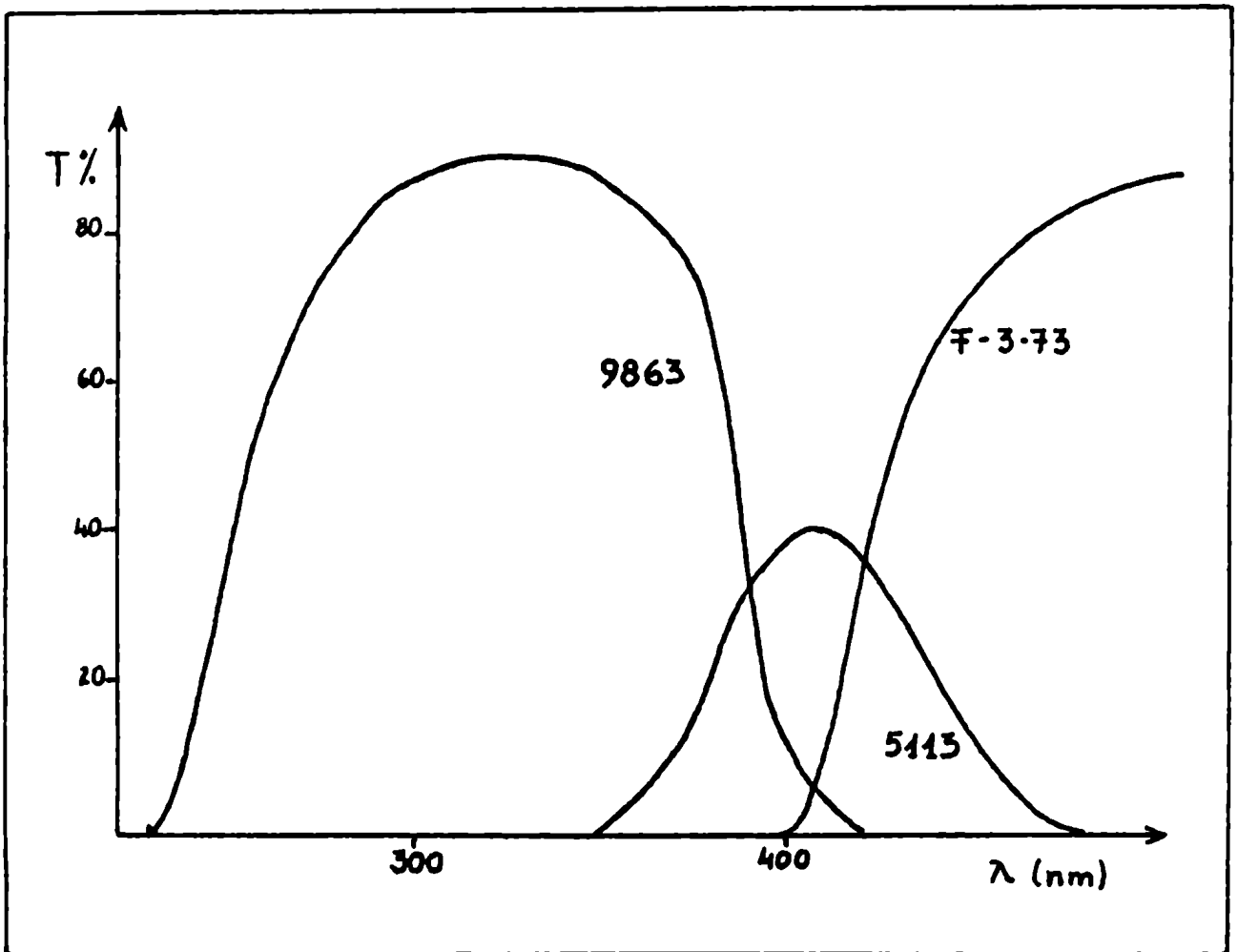
Se han utilizado tres equipos distintos para la medición de la intensidad de fluorescencia durante el desarrollo de este trabajo :

1) Un espectrofotómetro Beckman DU con su accesorio de fluorescencia espectral, que utiliza lámpara de mercurio y filtros. Los espectros de transmitancia de estos últimos se presentan en la figura V-1. La geometría es de iluminación frontal, siendo el ángulo formado por la dirección del haz excitante y la línea de enfoque del detector menor de 90° (Fig. III-2). El detector utilizado es un fotomultiplicador 1P 28. Los valores de intensidad de fluorescencia informados (I_f) se obtuvieron por diferencia entre las lecturas correspondientes a la muestra y al blanco, en unidades arbitrarias.

2) Un espectrofluorímetro Ferrand manual, con dos monocromadores a red, lámpara de xenón y ranuras intercambiables a la entrada y a la salida de cada monocromador. El arreglo geométrico del equipo es de 90° . El detector es un fotomultiplicador 1P 28. Los espectros de excitación y de emisión informados surgen de la diferencia entre los obtenidos para la muestra y para el blanco mediante lectura directa de la intensidad de fluorescencia correspondiente a ca-

FIGURA V-1.

ESPECTROS DE TRANSMITANCIA DE FILTROS USADOS.



9863 y 5113 usados con el accesorio de fluorescencia del Beckman

da longitud de onda.

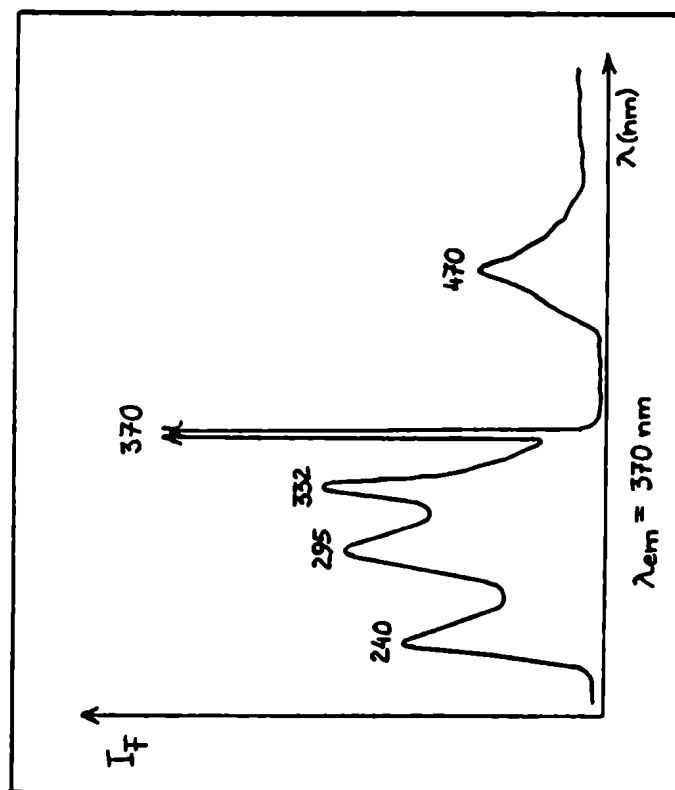
3) Un espectrofluorímetro Farrand MK I con dos monocromadores a red en montaje Czerny-Turner, lámpara de xenón de 150 W con espejo elipsoidal de enfoque y cuatro ranuras intercambiables, ubicadas como en el equipo antes descrito. (Fig. III-3) El detector es un fotomultiplicador 1P 28. Con este equipo los espectros se obtuvieron mediante registro automático directo. Es de hacer notar que todos los solventes, en mayor o menor medida, presentan un máximo de emisión poco definido alrededor de 360-380 nm, cuyas longitudes de excitación óptima se hallan, por ejemplo con HCl 0,1 M a 240 y 295 nm (Figura V-2). Como consecuencia, en los espectros registrados de las distintas sustancias los máximos de emisión de los solutos fluorescentes se hallan sobre un fondo luminiscente cuya magnitud depende fundamentalmente del medio en que se encuentran disueltos, y lógicamente es tanto más notorio cuanto mayor sea la sensibilidad a la cual se opera. Se empleó el filtro F 3-73 (cuyo espectro se muestra en la Figura V-1) para eliminar la radiación ultravioleta que puede llegar al monocromador analizador por dispersión tipo Rayleigh o Raman.

Las intensidades de fluorescencia informadas como I_f corresponden a la lectura directa, una vez sustraída la del blanco. Las intensidades relativas de fluorescencia (I_{RF}) se obtuvieron como el cociente entre la lectura correspondiente a la muestra y la de una solución de sulfato de quinina en ácido sulfúrico 0,1 N, de

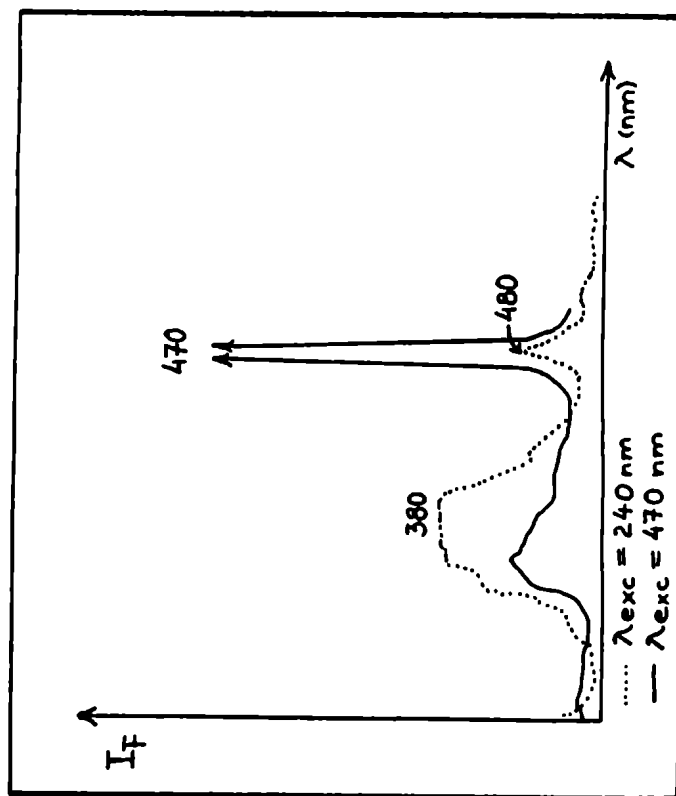
FIGURA V-2.

ESPECTROS DE CUBETA DE CUARZO CON ACIDO CLORHIDRICO 0,5 N.

ESPECTRO DE EXCITACION



ESPECTRO DE EMISION



Equipo : Farrand MK I

Sensibilidad : 0,03

Renures : 5-5-5-5

concentración conveniente, esta última leída siempre a 350 y 450 nm de excitación y de emisión, respectivamente, para independizarse de las fluctuaciones de la lámpara. En aquellos casos en que la estabilidad del complejo fluorescente de tierra rara lo permitía, se prefirió usar una solución de concentración conveniente de ésta como patrón de referencia, dado que de esta manera tanto la solución muestra como la de referencia se podían medir al mismo par de longitudes de onda de excitación y de emisión.

Las lecturas, en todos los casos, se efectuaron por lo menos por cuadruplicado.

Todos los espectros de fluorescencia, tanto de excitación como de emisión, son aparentes.

Para los estudios absorciométricos se utilizaron un equipo Beckman DU y otro de la misma marca, Modelo 25, de doble haz y registro automático en absorbancia.

Las mediciones de pH se llevaron a cabo con equipos Beckman de escala expandible, utilizando un par de microelectrodos, y en uno Orion, equipado con electrodo monobastón.

Las soluciones de lantánidos se obtuvieron disolviendo los óxidos de calidad "spec. pure" en ácido clorhídrico de punto de ebullición constante, destilado sobre cuarzo. En la mayoría de los casos se usó la menor cantidad posible de ácido y la solución resultante se llevó a casi sequedad antes de ser llevada a volumen. De esta manera el pH de las soluciones madres resultantes nunca fue

inferior a 6. En el caso del óxido de terbio el ataque se debió hacer con ácido clorhídrico más diluido porque el uso del ácido 6 M exigía más de una hora de calentamiento a reflujo, y dada la tendencia del óxido de terbio a trepar por las paredes del recipiente, era muy difícil evitar las pérdidas.

El agua empleada para la preparación de todas las soluciones fue bidestilada sobre cuarzo con un equipo Heraeus, para disminuir toda posibilidad de contaminación fluorescente.

Para desengrasar el material de vidrio se utilizó mezcla sulfo-crómica, dado que el uso de detergentes no-iónicos producía lecturas irreproducibles, a pesar de extremar los cuidados en el enjuague del material.

Las diferentes drogas utilizadas fueron "pro-análisis", y los solventes, de alto grado de pureza. Aún así, en algunos casos se debió redestilarlos hasta que el control fluorescimétrico (espectro de emisión en la escala de máxima sensibilidad del equipo) presentara valores aceptablemente bajos.

CAPITULO VI

VALORACION DE EUROPIO Y TERBIO CON SOLUCION DE CARBONATO DE POTASIO.

De acuerdo a Poluektov y Kononenko (107) los complejos de carbonato de los iones de tierras raras presentan efecto batocrómico en sus espectros de absorción, comparados con los obtenidos en medio clorhídrico, aunque no en todas sus bandas; también se modifican las alturas de los máximos. Estos autores no han estudiado el terbio.

En la Figura VI-1 se observan los espectros de absorción de soluciones de europio en carbonato de potasio 1,8 M, leído contra una solución de igual concentración de carbonato de potasio. Como se ve, sólo en solución concentrada se detecta el pico a 395 nm. Comparado con el espectro en ácido clorhídrico (Fig. IV-2) se observa que el efecto batocrómico no es muy pronunciado, y la mayoría de los picos no se detectan.

El mismo tipo de estudio realizado con terbio da resultados similares, como surge de la comparación de la Figura VI-2 con la IV-3. También en este caso el espectro de absorción en solución de carbonato de potasio es mucho más sencillo que en clorhídrico.

En las Figuras VI-3 y VI-4 se presentan los espectros de fluorescencia del europio y del terbio en ambos medios. Los espec-

FIGURA VI-1.

ESPECTRO DE ABSORCION DE EUROPIO EN SOLUCION DE K_2CO_3 .

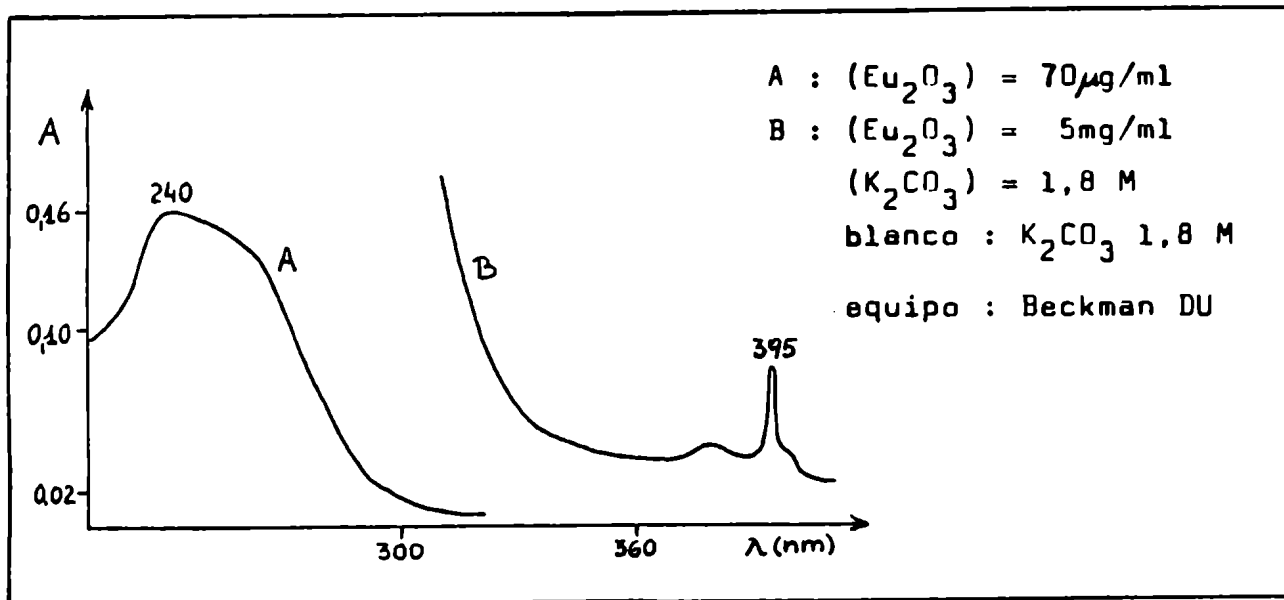


FIGURA VI-2.

ESPECTRO DE ABSORCION DE TERBIO EN SOLUCION DE K_2CO_3 .

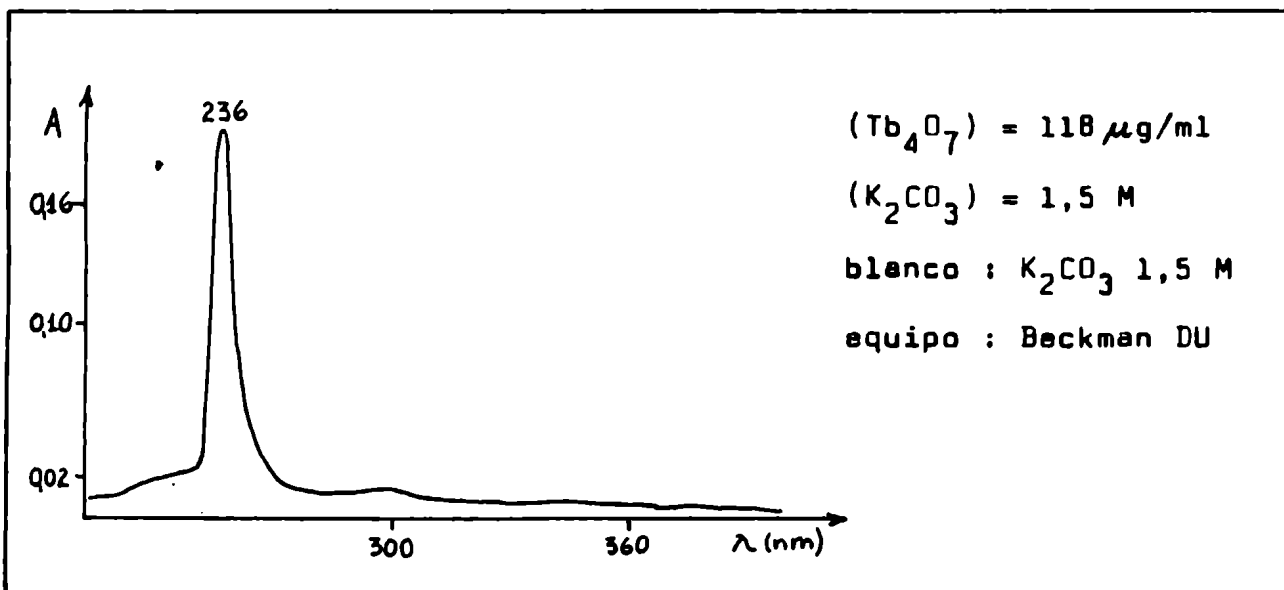
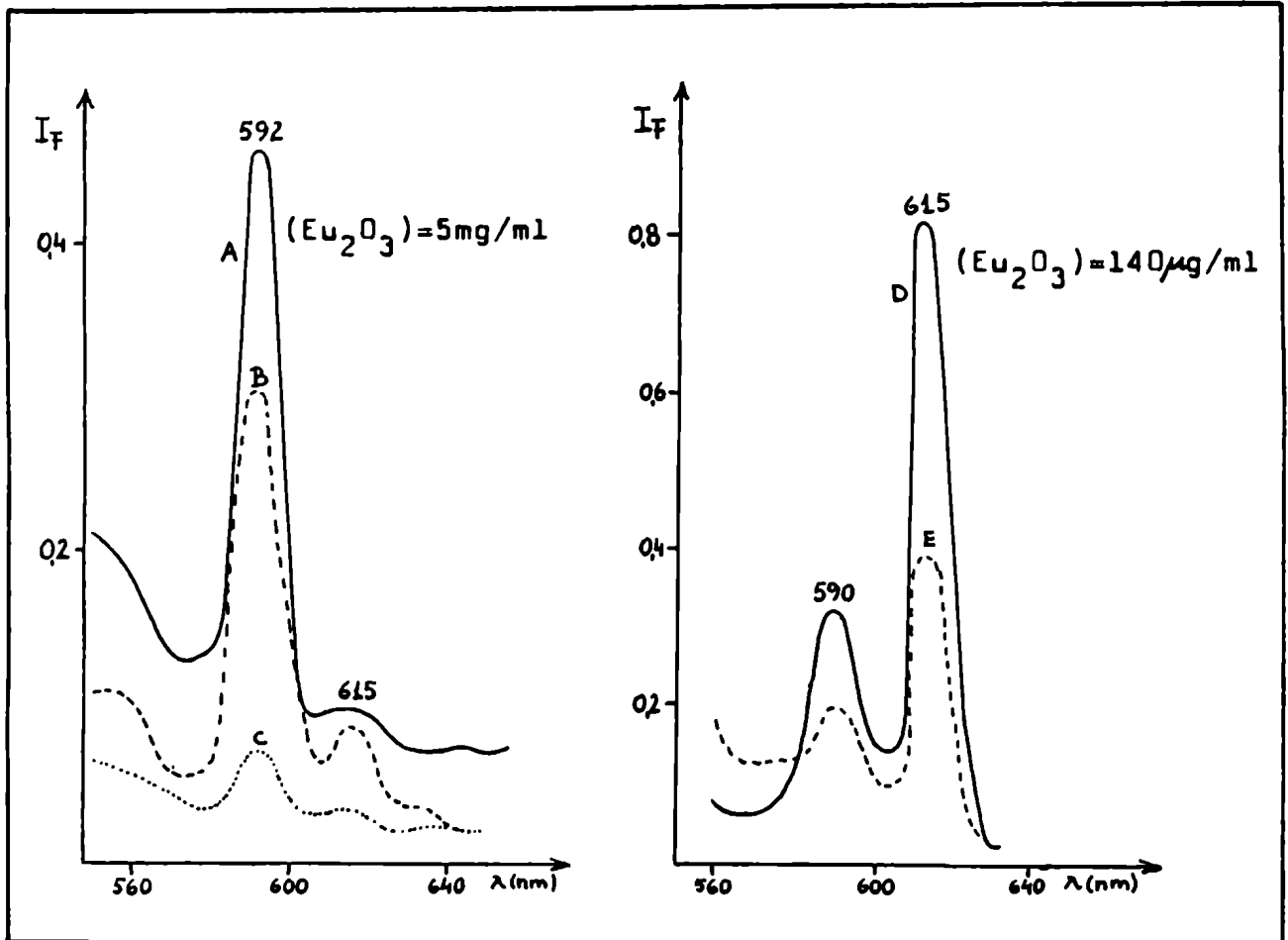


FIGURA VI-3.

ESPECTROS DE EMISION DEL EUROPIO.

en HCl 0,1 M

en K_2CO_3 1,6 M



λ_{exc} : A : 390 nm B : 315 nm C : 292 nm

escala : 0,01 ranuras : 20-10-10-10 filtro : 3-73

λ_{exc} : D : 275 nm E : 400 nm

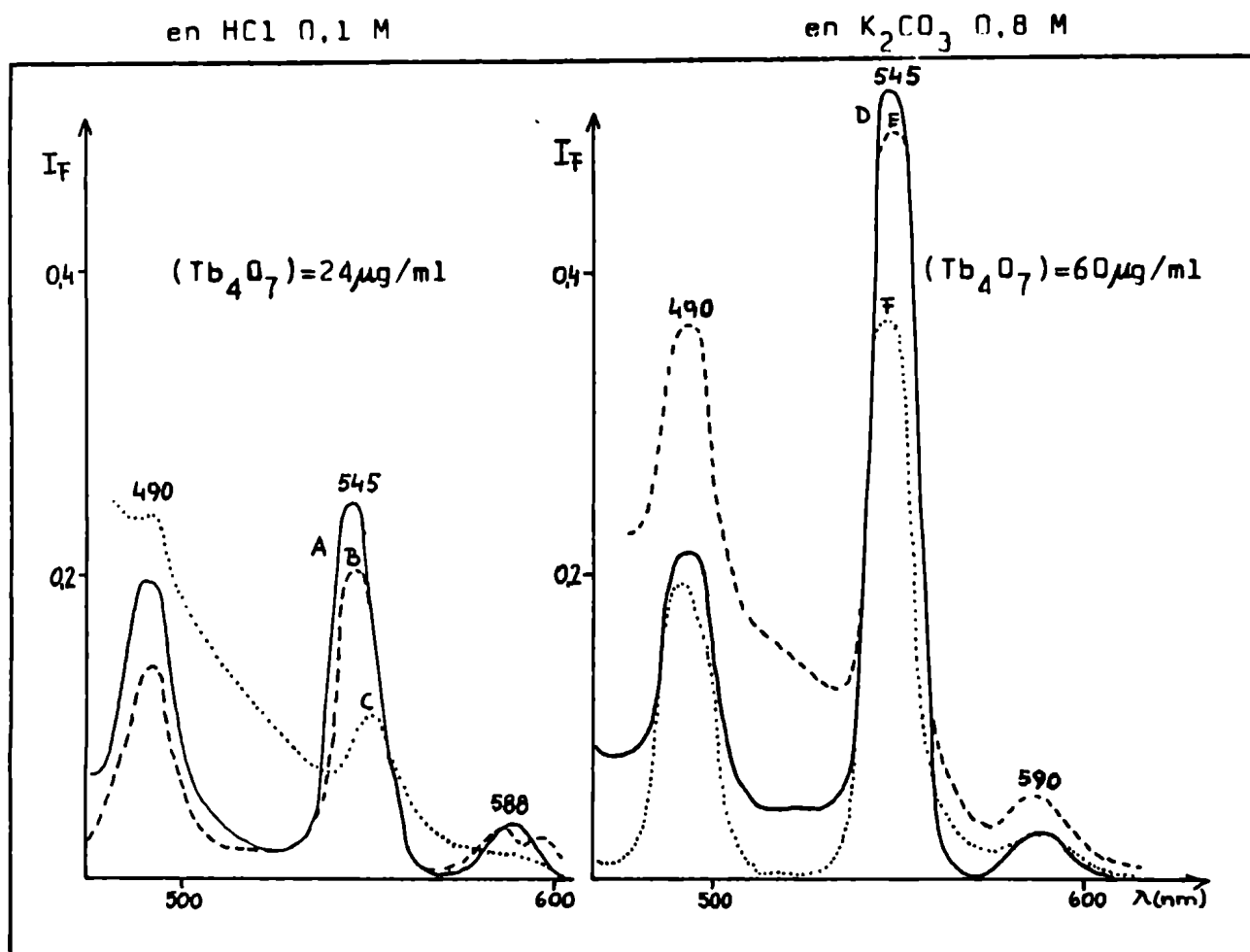
escala : 0,01 ranuras : 20-20-10-10 filtro : 3-73

sensibilidad del fotomultiplicador : máxima

sensibilidad del microamperímetro : mediana

equipo : espectrofluorímetro Farrand

FIGURA VI-4.
ESPECTROS DE EMISION DEL TERBIO



λ_{exc} : A : 235 nm B : 445 nm C : 367 nm

sensibilidad del microamperímetro : máxima

λ_{exc} : D : 240 nm E : 375 nm F : 285 nm

sensibilidad del microamperímetro : mínima

escala : 0,1 renduras : 20-20-10-10 filtro : 3-73

sensibilidad del fotomultiplicador : máxima

equipo : espectrofluorímetro Ferrand

tros de excitación correspondientes se observan en las figuras VI-5 a VI-8.

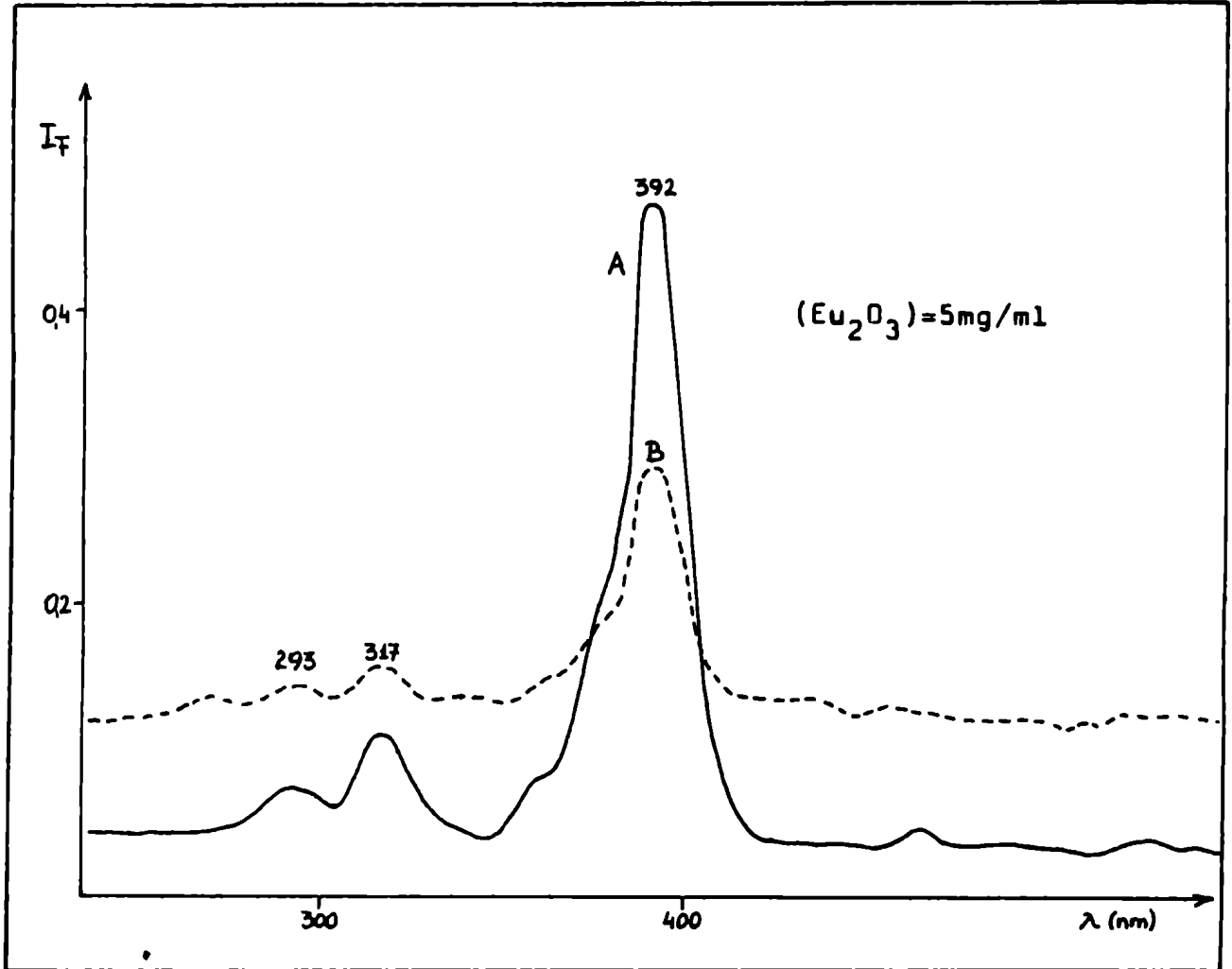
La gran desproporción entre las intensidades de emisión del europio en medio clorhídrico a 592 y a 615 nm (relación aproximada de 11:1 a 395 nm de excitación) sugiere una estructura muy simétrica para la especie emisora, ya que la transición $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$ (592 nm) es de dipolo magnético, mientras que la de $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ (615 nm) es de dipolo eléctrico, y la probabilidad de esta última aumenta solamente en un medio asimétrico, tal como fue observado por Rohatgi y Gupta (92). Se debe hacer notar que Kraus y Nelson (108) no hallaron evidencia alguna de la existencia de complejos de tierras raras trivalentes cargadas negativamente en medio clorhídrico. Podría pensarse, por lo tanto, que el europio hidratado sea una especie simétrica, responsable del espectro de fluorescencia en medio clorhídrico.

Para el terbio en solución clorhídrica la relación de intensidades de emisión entre la transición de dipolo magnético $^5D_4 \rightarrow ^7F_4$ (545 nm) y la de dipolo eléctrico $^5D_4 \rightarrow ^7F_6$ (490 nm) es del mismo tipo (aproximadamente 2,5:1 y 2:1 a 240 y a 375 nm de excitación respectivamente), confirmando la naturaleza simétrica de la especie emisora en solución clorhídrica.

En solución de carbonato de potasio, en cambio, para el europio la relación de intensidades de emisión se invierte (aproximadamente 1:2 a 400 nm de excitación), mientras que para el terbio

FIGURA VI-5.

ESPECTROS DE EXCITACION DEL EUROPIO EN HCl 0,1 M.



λ_{em} : A : 592 nm B : 615 nm

escala : 0,01 ranuras : 20-10-10-10 filtro : 3-73

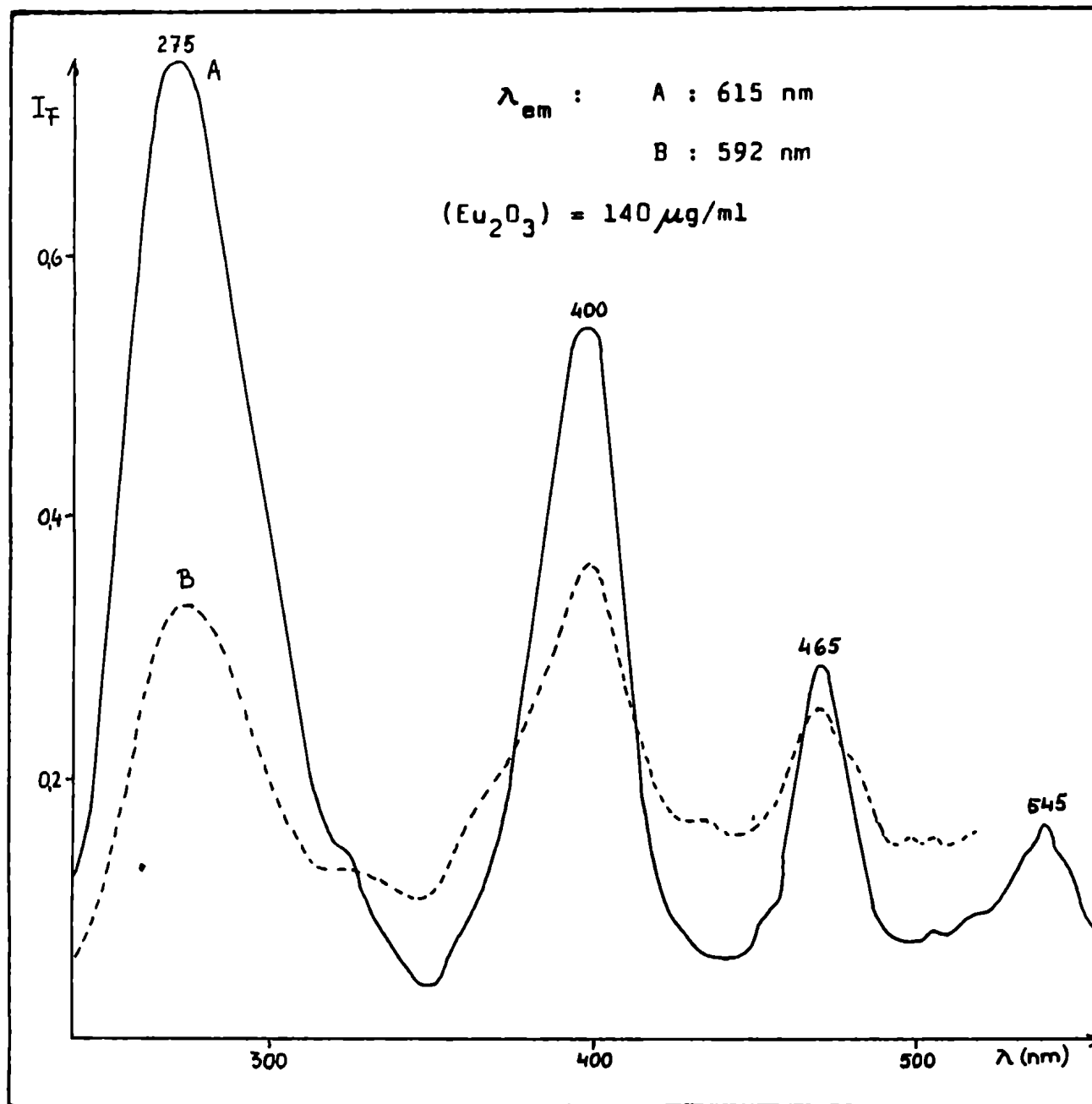
sensibilidad del fotomultiplicador : máxima

sensibilidad del microamperímetro : mediana

equipo : espectrofluorímetro Farrand

FIGURA VI-6.

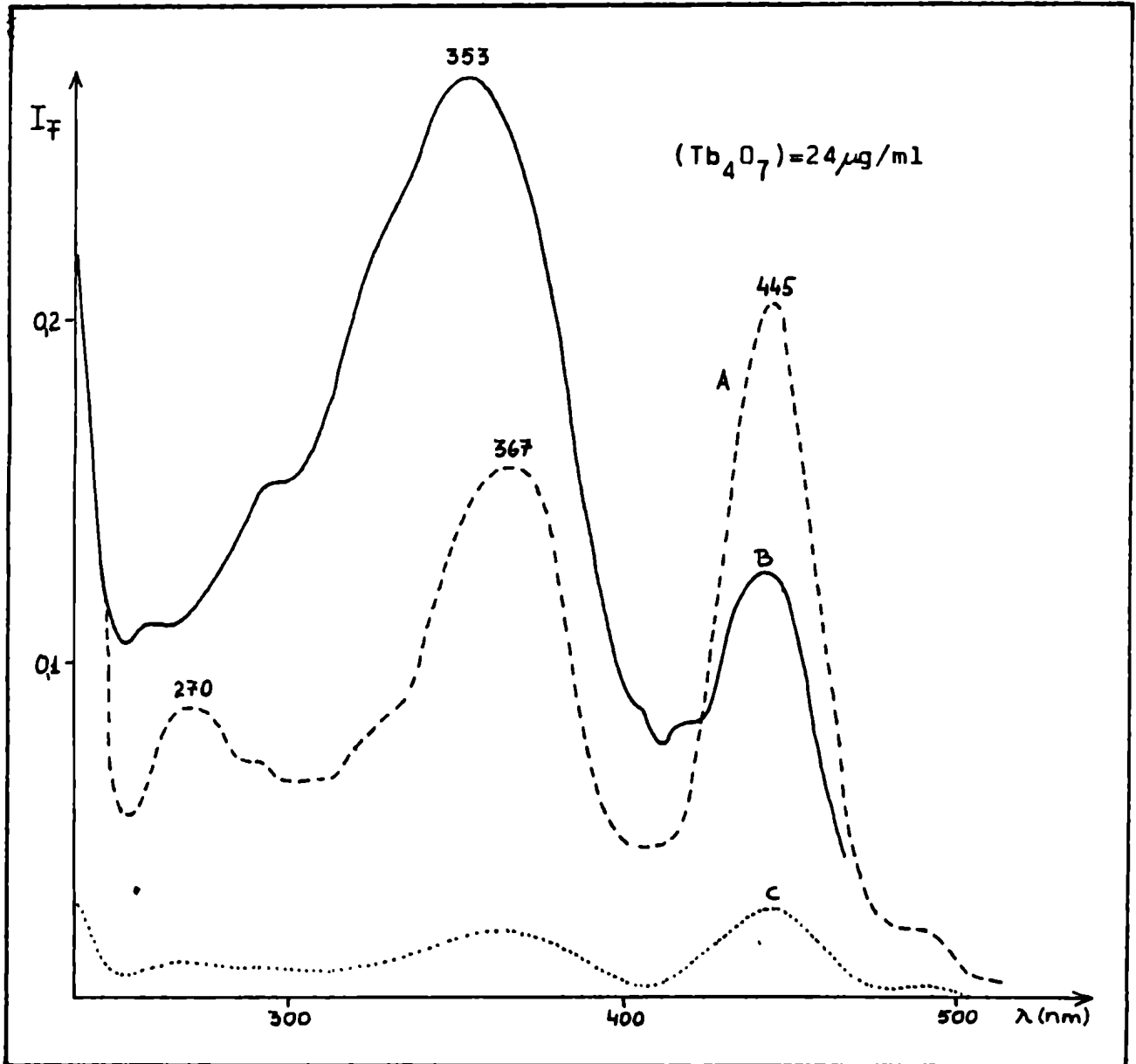
ESPECTROS DE EXCITACION DEL EUROPIO EN K_2CO_3 1,6 M.



Equipo : Farrand Condiciones : iguales a las de las curvas
D y E de la Fig. VI-3.

FIGURA VI-7.

ESPECTROS DE EXCITACION DEL TERBIO EN HCl 0,1 M.



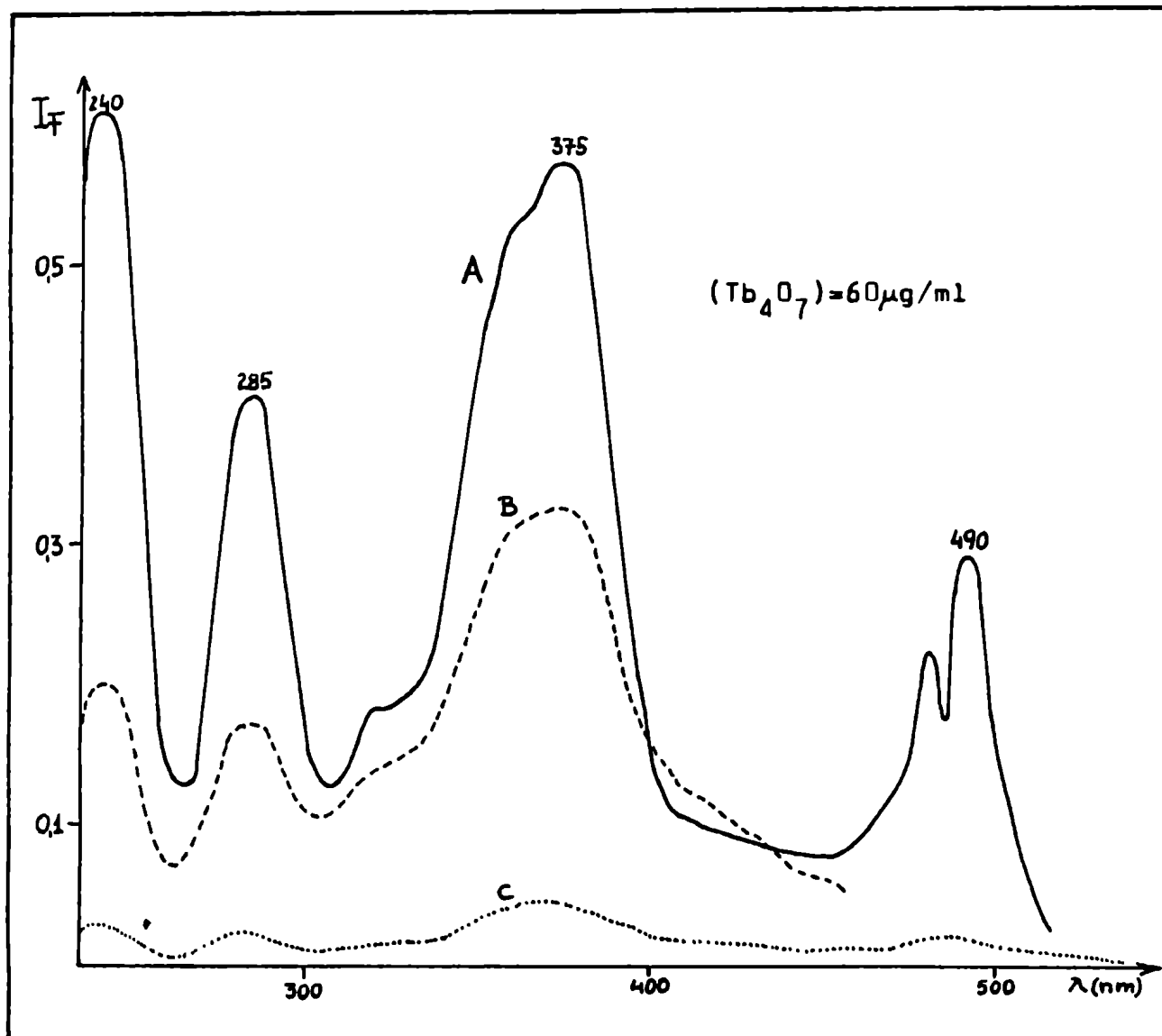
λ_{em} : A : 545 nm B : 490 nm C : 588 nm

Equipo : espectrofluorímetro Ferrand Condiciones : igua-

les a las de las curvas A, B y C de la Fig. VI-4.

FIGURA VI-8.

ESPECTROS DE EXCITACION DEL TERBIO EN K_2CO_3 0,8 M.



λ_{em} : A : 545 nm B : 490 nm C : 590 nm

Equipo : espectrofluorímetro Farrand Condiciones : igua-

les a las de las curvas D, E y F de la Fig. VI-4.

el pico a 545 nm sigue siendo mayor que aquél a 490 nm (relación aproximada 3:1). De esto se podría inferir que el complejo formado por el europio en solución de carbonato de potasio es de naturaleza asimétrica, mientras que el del terbio es de tipo simétrico. Esto coincidiría con la interpretación de los resultados del estudio realizado por Sherry y Marinsky (109,110) sobre complejos de carbonato de las tierras raras, según la cual el europio trivalente formaría un complejo de composición $\text{EuOH}(\text{CO}_3)_4^{6-}$, mientras que los demás iones lantánidos estudiados por ellos darían origen a complejos del tipo $\text{M}(\text{CO}_3)_4^{5-}$, tal como, por otro medio de estudio, lo han determinado Poluektov y Kononenko (107) para el neodimio trivalente. Lamentablemente, ninguno de estos autores ha estudiado específicamente el terbio.

Al reproducir el método analítico desarrollado por Taketatau, Carey y Banks (96) en solución de carbonato de potasio, se han encontrado algunas discrepancias con los resultados informados por estos autores.

El tiempo de agitación del cloruro de tierra rara en presencia de la solución de carbonato de potasio empleada (1,5 M para europio) no influye sobre la intensidad de fluorescencia del sistema, una vez que se ha disuelto el cloruro de lantánido. Esto requiere unos 15 minutos de agitación a temperatura ambiente, y solamente 2 o 3 minutos si la disolución se lleva a cabo a 60-70°C, siendo innecesario, por lo tanto, agitar durante dos horas como lo

recomiendan los autores.

En su estudio de la influencia de la concentración del carbonato de potasio sobre la intensidad de fluorescencia del europio y terbio, Taketatsu y col. informan que entre 1,4 y 2,4 M del reactivo la intensidad de fluorescencia es constante para ambas tierras raras, siendo máxima para el europio y mínima para el terbio. Sin embargo, operando con el Beckman DU equipado con su accesorio de fluorescencia espectral, se obtiene emisión máxima si la concentración de la solución de carbonato de potasio usada está comprendida entre 1,0 y 2,0 M para el europio, y entre 0,7 y 1,2 M para el terbio (Figura VI-9). En consecuencia, trabajando con una solución de carbonato de potasio de 1,0 a 1,2 M, p.ej., se tendrá respuesta máxima para ambos cationes. Este corrimiento de la zona óptima en el caso del europio hacia concentraciones menores del reactivo se podría explicar por la diferencia entre los equipos usados. Efectivamente, a pesar de que la geometría de iluminación frontal del Beckman DU disminuye algo al efecto de filtro interno, la alta absorbancia de la solución de carbonato de potasio en la zona de frecuencias de excitación utilizada (filtro 9863, Fig. V-1) hace que este efecto sea mucho más notorio que en el caso del equipo utilizado por Taketatsu y col. (Ferrand), con el que operan a 400 nm de excitación.

El estudio hecho por estos autores sobre la absorbancia del carbonato de potasio a 245 nm señala que ésta aumenta de 0,3 a

FIGURA VI-9.

INFLUENCIA DE LA CONCENTRACION DEL K_2CO_3 SOBRE LA INTENSIDAD DE FLUORESCENCIA.

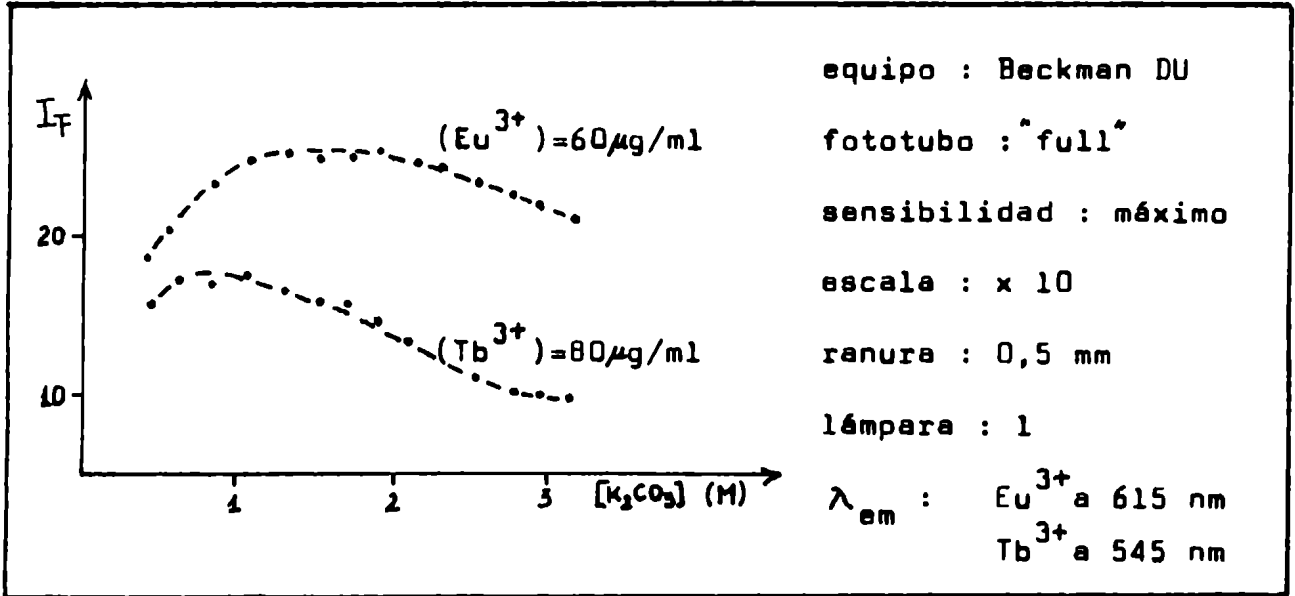
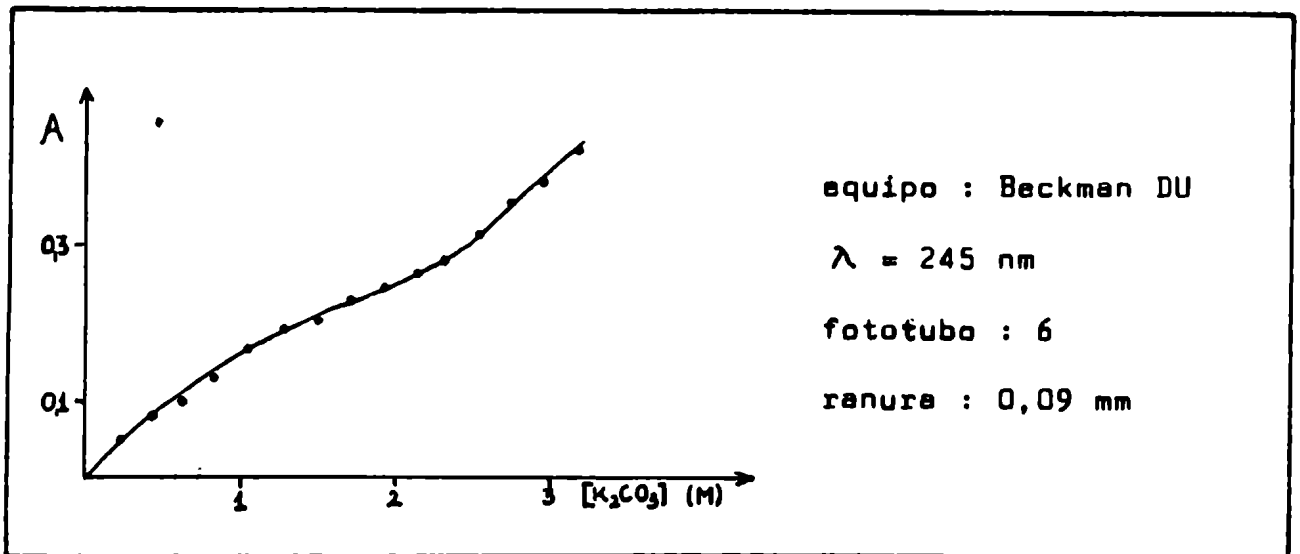


FIGURA VI-10.

CURVA DE CALIBRACION ABSORCIOMETRICA DEL K_2CO_3 .



1,2 M, se mantiene constante hasta 2,2 M y luego disminuye levemente. Este comportamiento anómalo sería, según ellos, la causa de la existencia de la zona de mínima intensidad de fluorescencia del terbio. La absorbancia de soluciones de carbonato de potasio medida en el Beckman DU a 245 nm, representada en la Figura VI-10, aumenta desde 0,2 a 3,3 M, aunque no linealmente, debido a que en el ámbito de concentraciones considerado tienen creciente importancia factores tales como el índice de refracción, coeficiente de actividad, hidratación de las especies, etc.

Los espectros aparentes de excitación y de emisión obtenidos para el europio en carbonato de potasio 1,2 M con el espectrofluorímetro Farrand (Fig. VI-6 y VI-3), análogo al usado por Taketatsu y col., indican que para la longitud de onda de máxima emisión (615 nm) la longitud de onda de excitación óptima es la de 275 nm, y aún cuando la emisión se mide a 592 nm, la diferencia entre los picos de excitación de 275, 400 y 465 nm es muy leve. Por lo tanto, el par de longitudes de onda óptimas para la valoración de europio es el de 275 y 615 nm (excitación y emisión, respectivamente), en discrepancia con la longitud de onda de excitación de 400 nm recomendada por Taketatsu y col. Igual resultado se había obtenido midiendo la intensidad de fluorescencia del europio en el Beckman DU filtrando la radiación excitante con los filtros 9863 y 5113 (Fig. V-1).

En consecuencia, se propone la siguiente técnica para la

valoración de europio y terbio :

La solución acuosa del cloruro de lantánido se lleva justamente a sequedad (si se seca exageradamente la redisolución se hace muy difícil) en un erlenmeyer. Se agrega un volumen medido de solución de carbonato de potasio de concentración conveniente (entre 1,0 y 1,2 M), se tapa y se calienta a 60-70°C. Se agita energicamente hasta disolución total. Se deja enfriar hasta temperatura ambiente y se mide la intensidad de fluorescencia emitida, fijando las longitudes de onda de excitación y de emisión correspondientes (275-615 para la valoración de europio y 240-545 nm para valorar terbio).

Los resultados obtenidos al aplicar la técnica propuesta prueban que, con un notable ahorro de tiempo, se pueden alcanzar concentraciones límites del orden de 1 μ g de europio y de 0,2 μ g de terbio por mililitro. El ámbito de linealidad para ambos cationes es prácticamente el mismo que el informado por Taketatsu y col. (Tabla IV-1).

CAPITULO VII

VALORACION DE EUROPIO, TERBIO, DISPROSIDO Y SAMARIO CON SOLUCIONES DE TUNGSTATO DE SODIO.

Alberti y Massucci elaboraron un método basado en el aumento de la intensidad de fluorescencia de estas tierras raras provocado por el tungstato de sodio (98.99). Las condiciones óptimas informadas para la exaltación de la fluorescencia son : concentración de tungstato de sodio 0,6 M en solución acuosa que recomiendan regular con bórax (pH=9), para concentraciones de lantánidos del orden de 10^{-6} M. Según los autores el aumento de temperatura de 10 a 50°C causa un brusco descenso de la absorbancia a la longitud de onda óptima de excitación, y la intensidad de fluorescencia desciende también. El envejecimiento de la solución en cambio produce un aumento de la absorbancia a la misma longitud de onda (265 nm), después de transcurrida una hora, y también una disminución de la intensidad fluorescente. Como causa de estos fenómenos los autores sugieren la formación paulatina de especies polinucleares túngsticas y por lo tanto recomiendan usar solución de tungstato recientemente preparada, así como efectuar las mediciones dentro de una hora de su preparación, y a temperatura controlada. Los dos efectos informados parecen contradictorios y por lo tanto se consideró conveniente estudiar el sistema absorciométricamente.

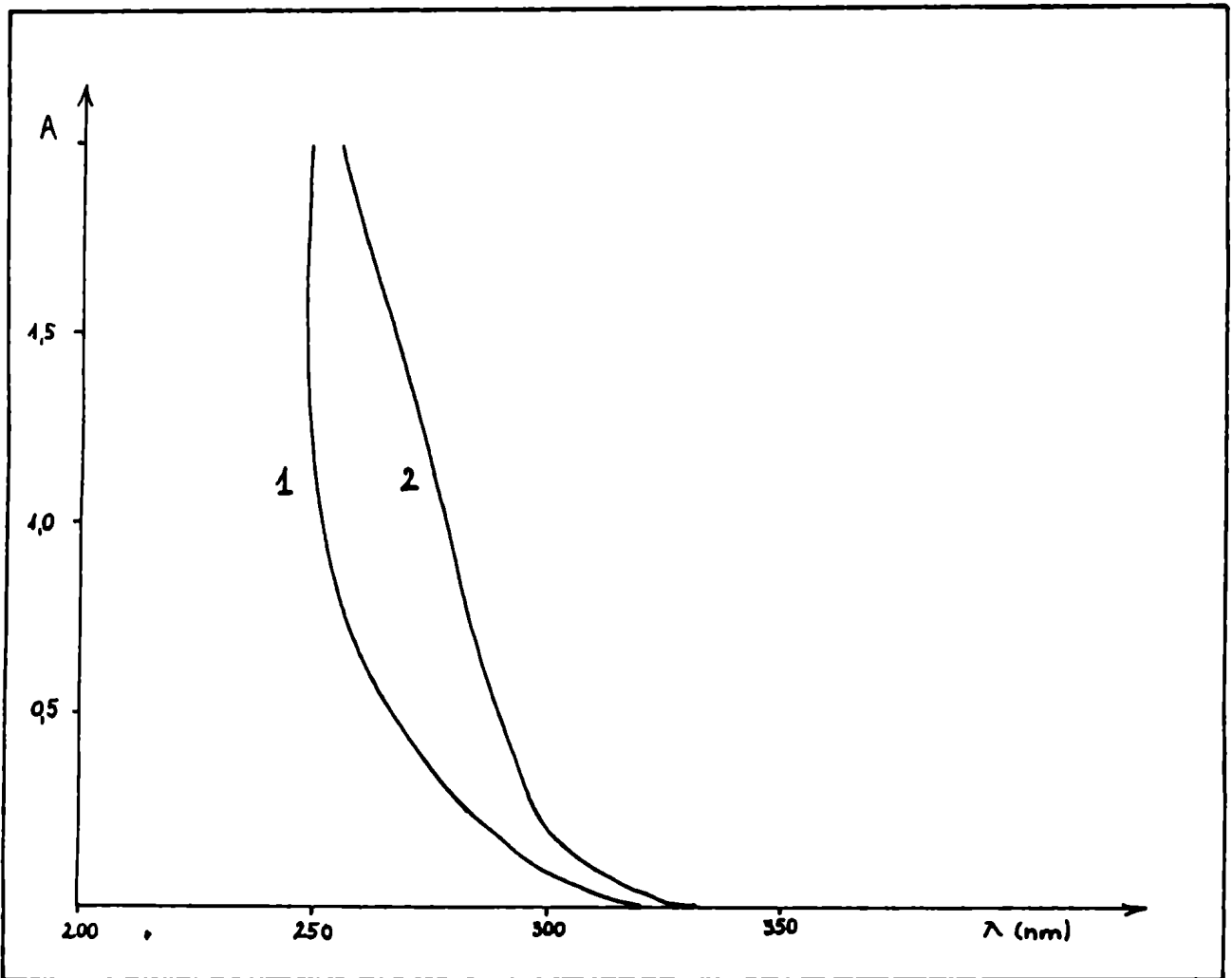
En las Figuras VII-1 y VII-2 se observan los espectros de absorción de una solución de tungstato de sodio 0,59 F que contiene $10 \mu\text{g/ml}$ de europio, y de la solución de blanco, registrados contra agua, así como los de soluciones de tungstato de sodio de la misma concentración, conteniendo 1 y $10 \mu\text{g/ml}$ de europio, registrados contra blanco. Mientras el espectro de la solución que contiene $10 \mu\text{g/ml}$ de europio, registrado contra blanco, presenta un máximo neto aproximadamente a 256 nm, la solución más diluida en europio no tiene un máximo bien definido. Esto se debe a la gran absorbancia del blanco en esta zona, tal como se puede observar en la Figura VII-1. lo que obliga al equipo usado (espectrofotómetro Beckman 25) a trabajar con gran amplificación de la señal recibida. Es por esta misma razón que se observa un ruido muy intenso a longitudes de onda menores que 245 nm.

En la Figura VII-3 se observa la variación de la absorbancia con el tiempo de un blanco (tungstato 0,59 F y bórax 0,025 F) y la de soluciones análogas que además contienen $10 \mu\text{g/ml}$ de europio, leídas contra agua las dos primeras y contra blanco la tercera, todas ellas a 260 nm. La pendiente de la curva 3 es prácticamente nula y esto es coherente con los crecimientos, significativos y de magnitud análoga, de las absorbancias de los tipos 1 y 2 en función del tiempo.

El estudio del efecto de la temperatura sobre la intensidad de fluorescencia hecho por los autores mencionados, junto con

FIGURA VII-1.

ESPECTRO DE ABSORCION DEL EUROPIO EN SOLUCION DE Na_2WO_4 0,59 F.

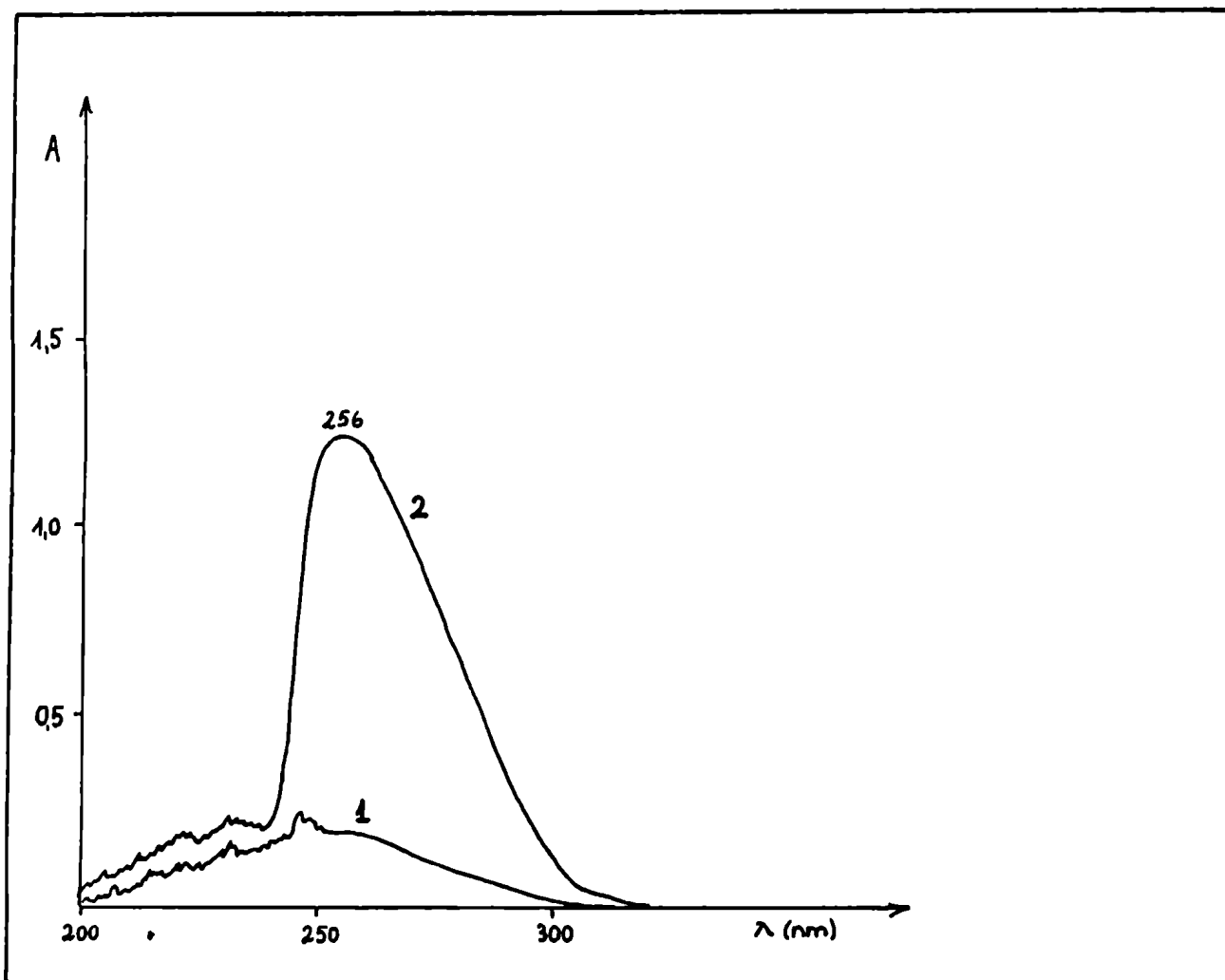


1 : espectro del blanco : solución 0,59 F en Na_2WO_4 y 0,025 F en bórax vs agua.

2 : espectro de una solución $10 \mu\text{g Eu}^{3+}/\text{ml}$, 0,59 F en Na_2WO_4 y 0,025 F en bórax vs agua.

FIGURA VII-2.

ESPECTROS DE ABSORCION DEL EUROPIO EN SOLUCION DE Na_2WO_4 0,59 F.

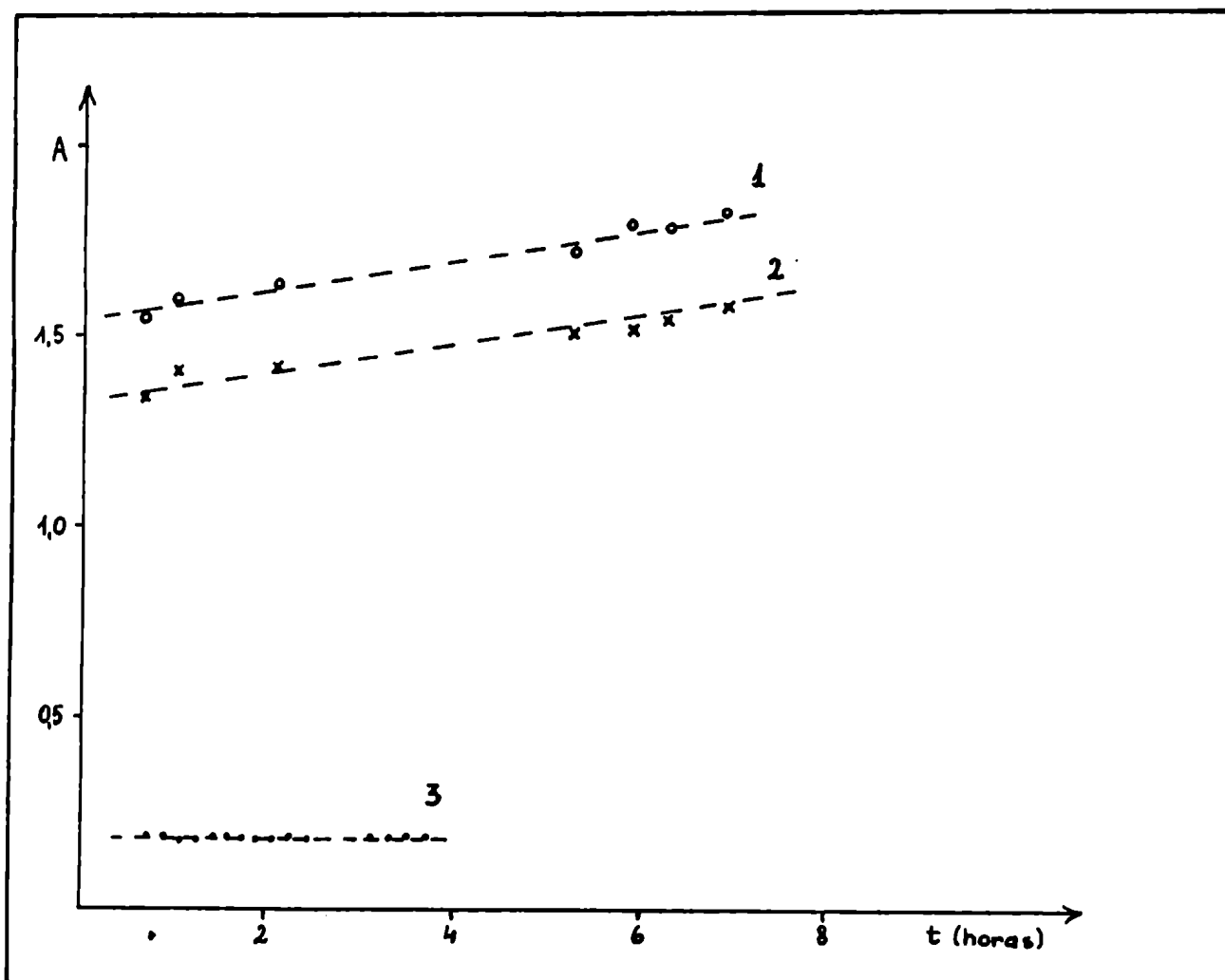


1 : 1 μg Eu^{3+} /ml vs blanco

2 : 10 μg Eu^{3+} /ml vs blanco

FIGURA VII-3.

INFLUENCIA DEL TIEMPO SOBRE LA ABSORBANCIA DEL SISTEMA
EUROPIO-TUNGSTATO DE SODIO.



1 : 1 μg Eu^{3+} /ml en solución de Na_2WO_4 0,59 F y bórax 0,025 F
vs agua

2 : blanco vs agua

3 : 1 μg Eu^{3+} /ml en solución de Na_2WO_4 0,59 F y bórax 0,025 F
vs blanco

estos resultados, indica que si bien al disminuir la temperatura aumenta el efecto de filtro interno, de la misma manera que con el envejecimiento de las soluciones, este efecto se ve contrarrestado por la disminución de la probabilidad de colisiones al disminuir la temperatura, siendo el efecto neto el aumento de la intensidad de fluorescencia.

Es de hacer notar que en todas las soluciones, con o sin europio, al cabo de unas cuatro horas comienza a percibirse una suspensión gelatinosa, que después de 24 horas sedimenta, haciendo imposible la medición. Esta debe ser la causa por la cual los autores antes mencionados encuentran una disminución tan notable de la intensidad de fluorescencia al cabo de 22 horas (-30 %).

Los espectros de excitación y de emisión obtenidos (Figura VII-4 a VII-7) y la sensibilidad alcanzada con el espectrofluorímetro Farrand concuerdan con los informados por Alberti y Massucci (p.ej., concentración límite para europio 0,0003 ppm con 50 % de indeterminación y relación lineal hasta 7 ppm). De las experiencias realizadas se concluye que si la solución clorhídrica de la tierra rara tiene pH mayor que 3, no es necesario el agregado de bórax indicado en los trabajos mencionados, obteniéndose de esta manera una intensidad de fluorescencia mayor que en su presencia, disminuyendo, además, el tiempo de preparación de la solución que contiene el reactivo. En efecto, la tangente de la curva de calibración entre 0 y 5 ppm de europio es un 30 % mayor en ausencia que

FIGURA VII-4.

ESPECTROS DE FLUORESCENCIA DEL EUROPIO EN SOLUCION
ALCALINA DE TUNGSTATO DE SODIO.

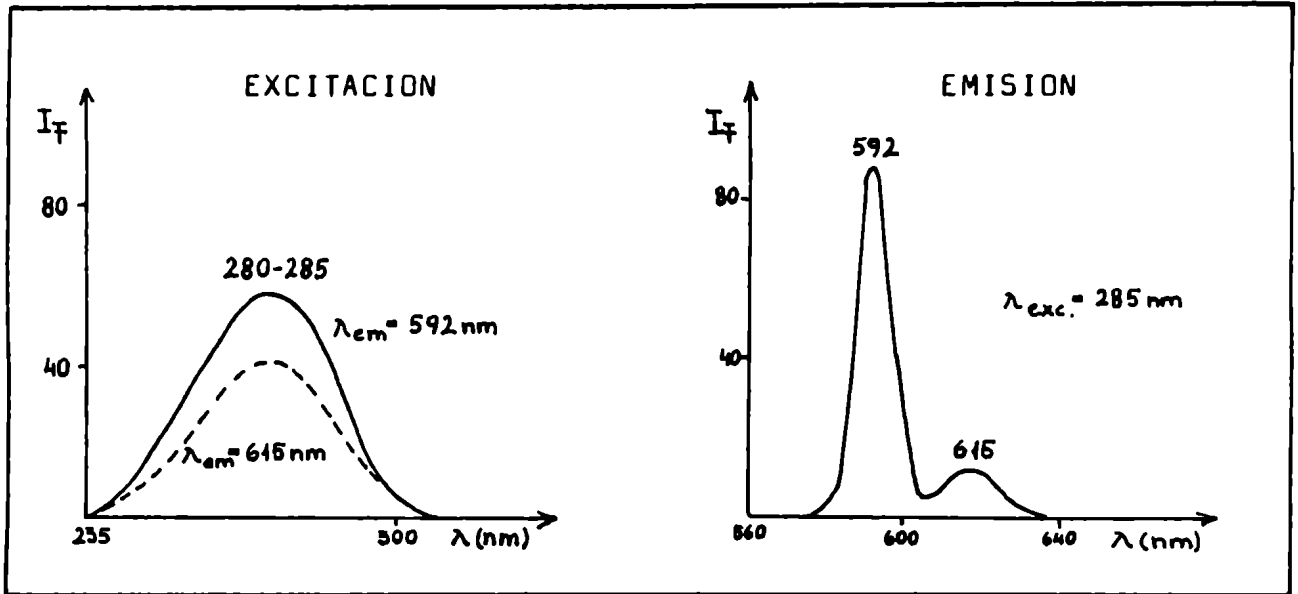


FIGURA VII-5.

ESPECTROS DE FLUORESCENCIA DEL TERBIO EN SOLUCION
ALCALINA DE TUNGSTATO DE SODIO.

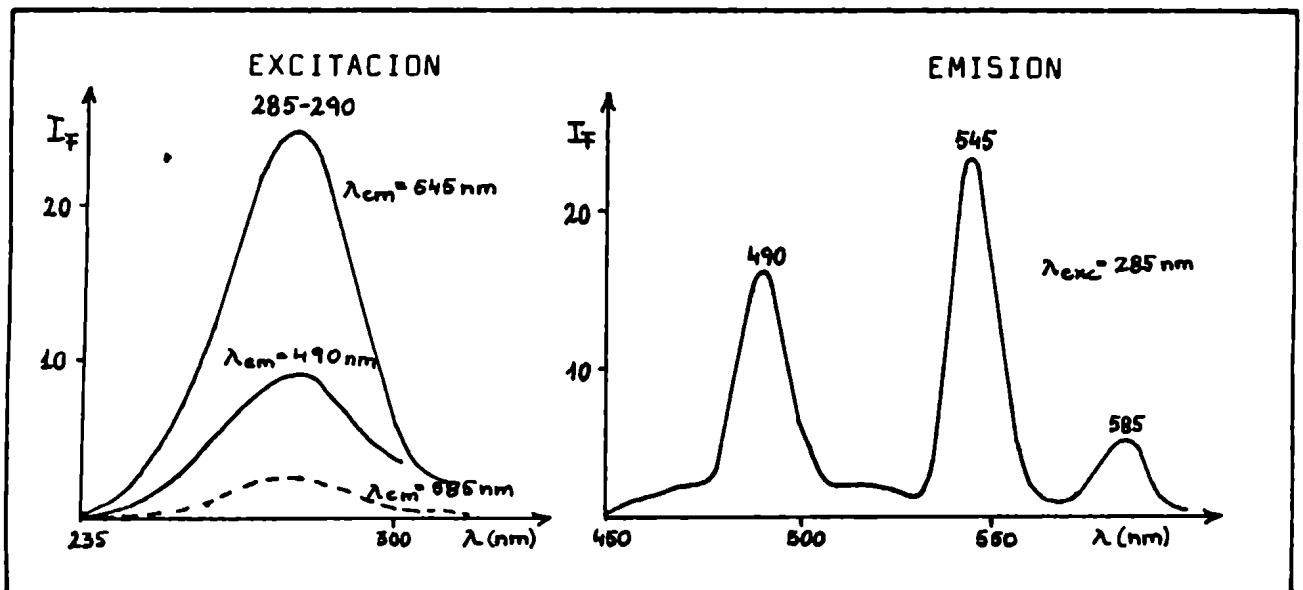


FIGURA VII-6.

ESPECTROS DE FLUORESCENCIA DEL SAMARIO EN SOLUCION
ALCALINA DE TUNGSTATO DE SODIO.

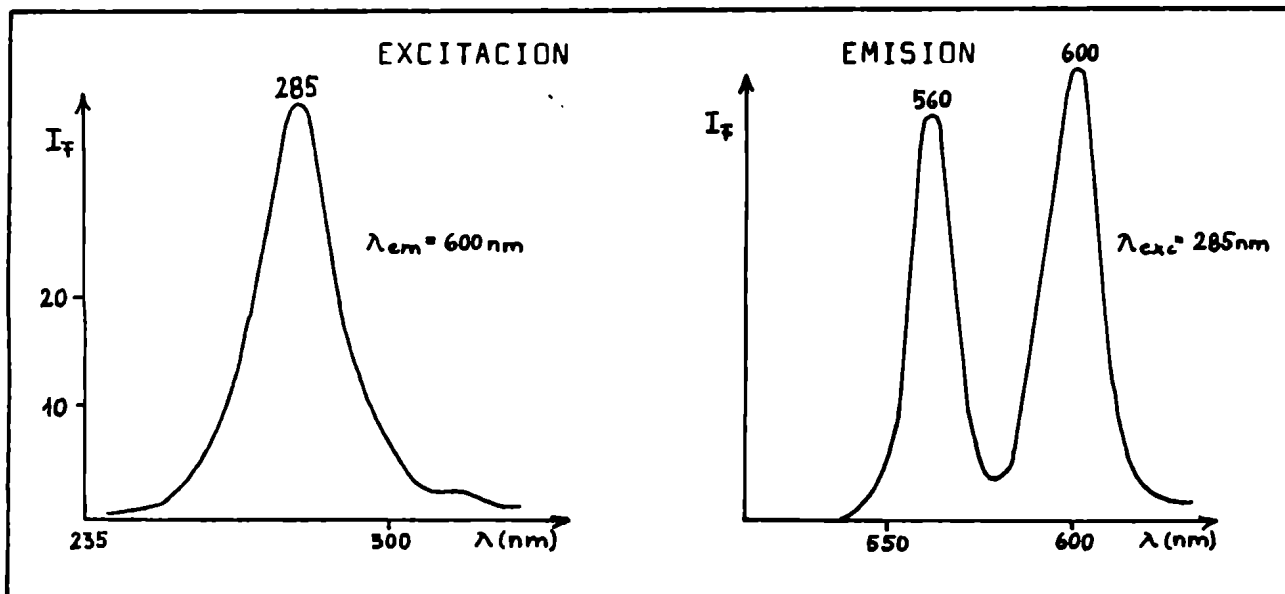
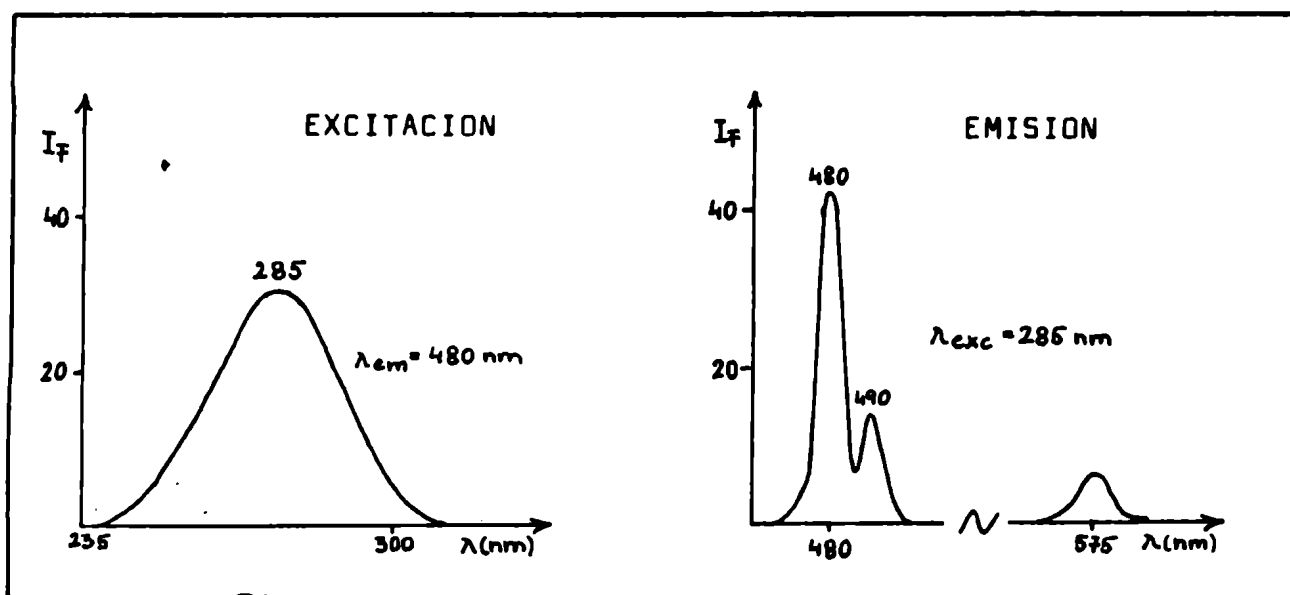


FIGURA VII-7.

ESPECTROS DE FLUORESCENCIA DEL DISPROSIO EN SOLUCION
ALCALINA DE TUNGSTATO DE SODIO.



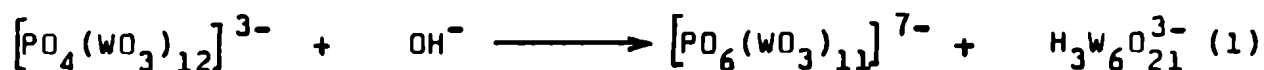
en presencia de bórax.

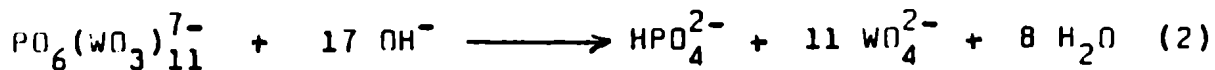
Se ensayaron otros aniones inorgánicos y se observó que soluciones de vanadato, fosfomolibdato y fosfotungstato de concentración entre 10^{-2} y 0,4 M (según las solubilidades) y en medio alcalino, no aumentan la emisión fluorescente de los iones en estudio.

Efecto de soluciones ácidas de tungstato de sodio.

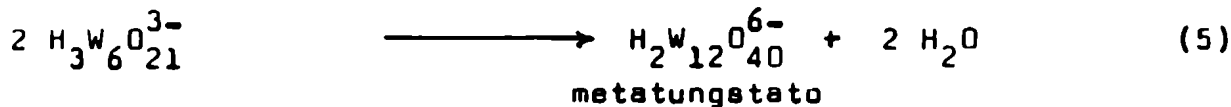
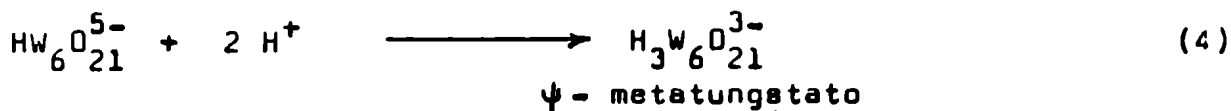
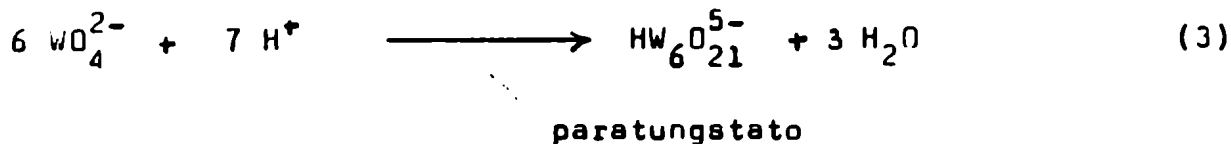
El anión fosfotungstato se consideró particularmente interesante por la posibilidad de que el heteropolianión mantuviese la propiedad de transferir la energía excitante a través de sus grupos tungstato a los iones lantánidos, mientras que la mayor rigidez de la molécula podría aumentar el rendimiento cuántico. Se observó que en presencia de una solución diluida de este reactivo (10^{-4} M) en medio ácido (regulado por una solución de ácido acético-acetato de sodio) se exalta la intensidad de fluorescencia propia del ión terbio unas veinte veces. La intensidad de fluorescencia observada depende fuertemente de la concentración del fosfotungstato, del orden de agregado de los reactivos y del envejecimiento de la solución, dando resultados irreproducibles.

De acuerdo a Souchay (111) las reacciones que sufre el ión fosfotungstato en solución son :





y simultáneamente, el ión tungstato liberado puede sufrir las siguientes transformaciones :



complicándose el sistema aún más por la coexistencia de dos formas del ión paratungstato, el A y el B, siendo el A mucho más reactivo que el B.

El fosfotungstato 12 veces condensado sólo existe en soluciones muy ácidas, mientras que el 11 veces condensado es estable entre pH 1,9 y 7,2. De esta manera, al pH de la solución reguladora usada la solución de fosfotungstato 12 debería contener fundamentalmente los aniones $\text{PO}_6(\text{WO}_3)_{11}^{7-}$ y el ψ -metatungstato y sus derivados.

Para dilucidar cuál de los aniones es el responsable de la exaltación de la fluorescencia observada, se preparó la sal de potasio del fosfo-11-tungstato, de acuerdo al método recomendado por Souchay. Esta sal, ni disuelta en agua, ni en presencia de la

solución reguladora ácido acético-acetato exalta la fluorescencia del ión terbio. Por otro lado, una solución de fosfo-12-tungstato a pH 1,5 ajustado con ácido clorhídrico, produce una fluorescencia de menor intensidad que la correspondiente a la solución clorhídrica de terbio. De esta manera se puede concluir que ni el fosfo-11-tungstato (predominante al pH de la solución reguladora usada), ni el fosfo-12-tungstato (predominante a pH 1,5) son útiles para la sensibilización de la fluorescencia del ión terbio.

Por lo tanto, la especie responsable de la exaltación de la fluorescencia del terbio a pH 4,5 cuando se usa fosfotungstato como reactivo, debe ser el ψ -metatungstato ($H_3W_6O_{21}^{3-}$) ya que éste es el que predomina entre los iso-polianiones entre pH 4,5 y 6,0, o bien el metatungstato, que se forma fácilmente a concentraciones menores que 0,02 M (111). Si esta hipótesis fuese válida, una solución de tungstato de sodio a pH 4,5 debería ser tan efectiva como una de fosfo-12-tungstato. Efectivamente, una solución $5,6 \cdot 10^{-5}$ M de tungstato de sodio, a pH 4,5 exalta, por ejemplo, la intensidad de fluorescencia de una solución de terbio $5 \cdot 10^{-5}$ M unas veinte veces, respecto de la que presenta el terbio en solución clorhídrica.

La comparación de una solución de este tipo con otra preparada de acuerdo con las condiciones operacionales de Alberti y Massucci y con una solución de terbio en clorhídrico, da el siguiente resultado :

TABLA VII-1.

	Sol. tungstato 0,6M pH=9	Sol. tungstato $5,6 \cdot 10^{-5}$ M pH= 4,5	Sol. clor- hídrica 0,1M
λ de emisión (nm)	490, 545, 585	490, 545, 590	490, 545, 588
λ de excitación(nm)	280-290	265-270	235
I_F a 545 nm	15,5	91	5
I_F a 490 nm	11,5	64	3
<p>$(Tb^{3+}) = 8 \mu g/ml$ Equipo : espectrofluorímetro Farrand MK I Escala : 0,03 Ranuras : 5-5-5-5 Filtro : 3-73</p>			

Se observó además, que las soluciones de tierras raras en tungstato diluido y a pH 4,5 mantienen su intensidad de fluorescencia por lo menos dos horas (siempre que se trabaje con solución de tungstato recientemente preparada) y que la reproducibilidad entre réplicas es satisfactoria.

En las Figuras VII-8 a VII-11 se presentan los espectros de emisión y de excitación aparentes del europio, terbio, disprosio y samario, así como su espectro de absorción contra blanco de tungstato (Fig. VII-12). El aumento de absorbancia atribuible a la especie fluorescente de tierra rara es relativamente pequeño res-

FIGURA VII-8.

ESPECTROS DE FLUORESCENCIA DEL EUROPIO EN SOLUCION
ACIDA DE TUNGSTATO DE SODIO.

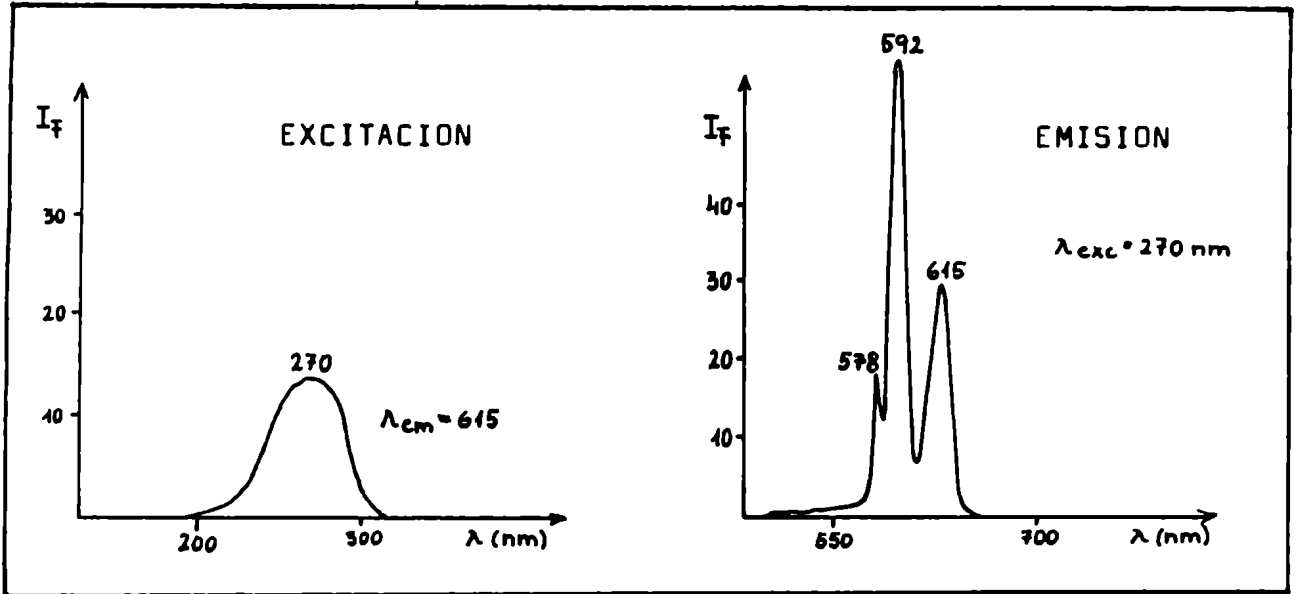


FIGURA VII-9.

ESPECTROS DE FLUORESCENCIA DEL TERBIO EN SOLUCION
ACIDA DE TUNGSTATO DE SODIO.

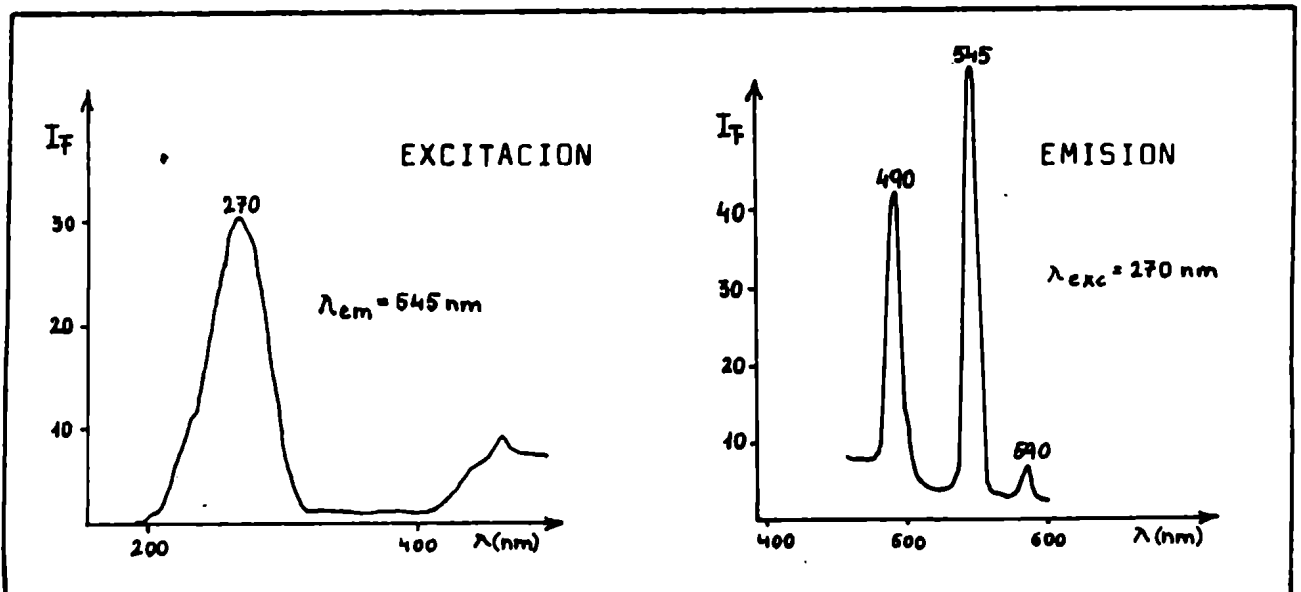


FIGURA VII-10.

ESPECTROS DE FLUORESCENCIA DEL SAMARIO EN SOLUCION
ACIDA DE TUNGSTATO DE SODIO.

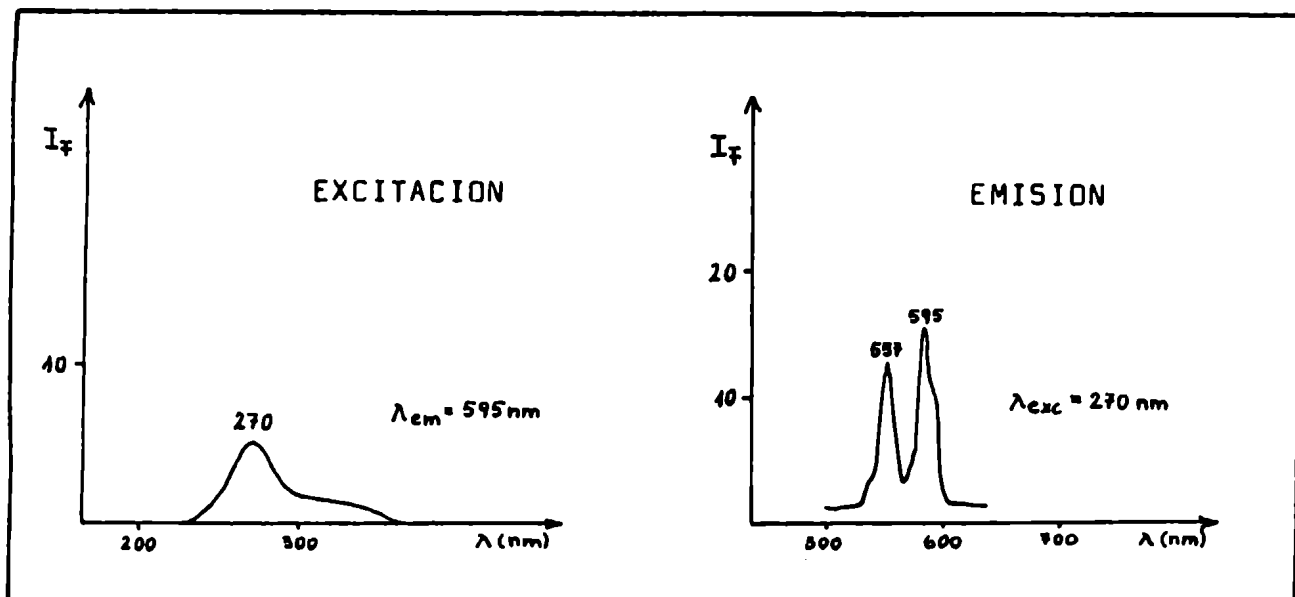


FIGURA VII-11.

ESPECTROS DE FLUORESCENCIA DEL DISPROSIO EN SOLUCION
ACIDA DE TUNGSTATO DE SODIO.

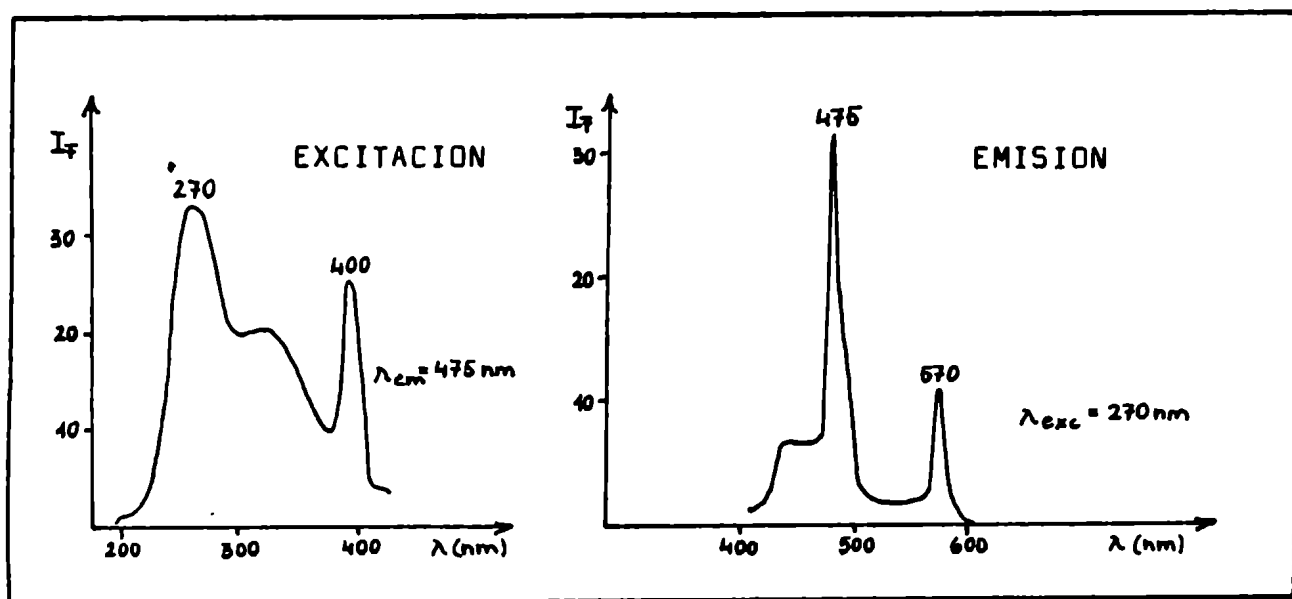
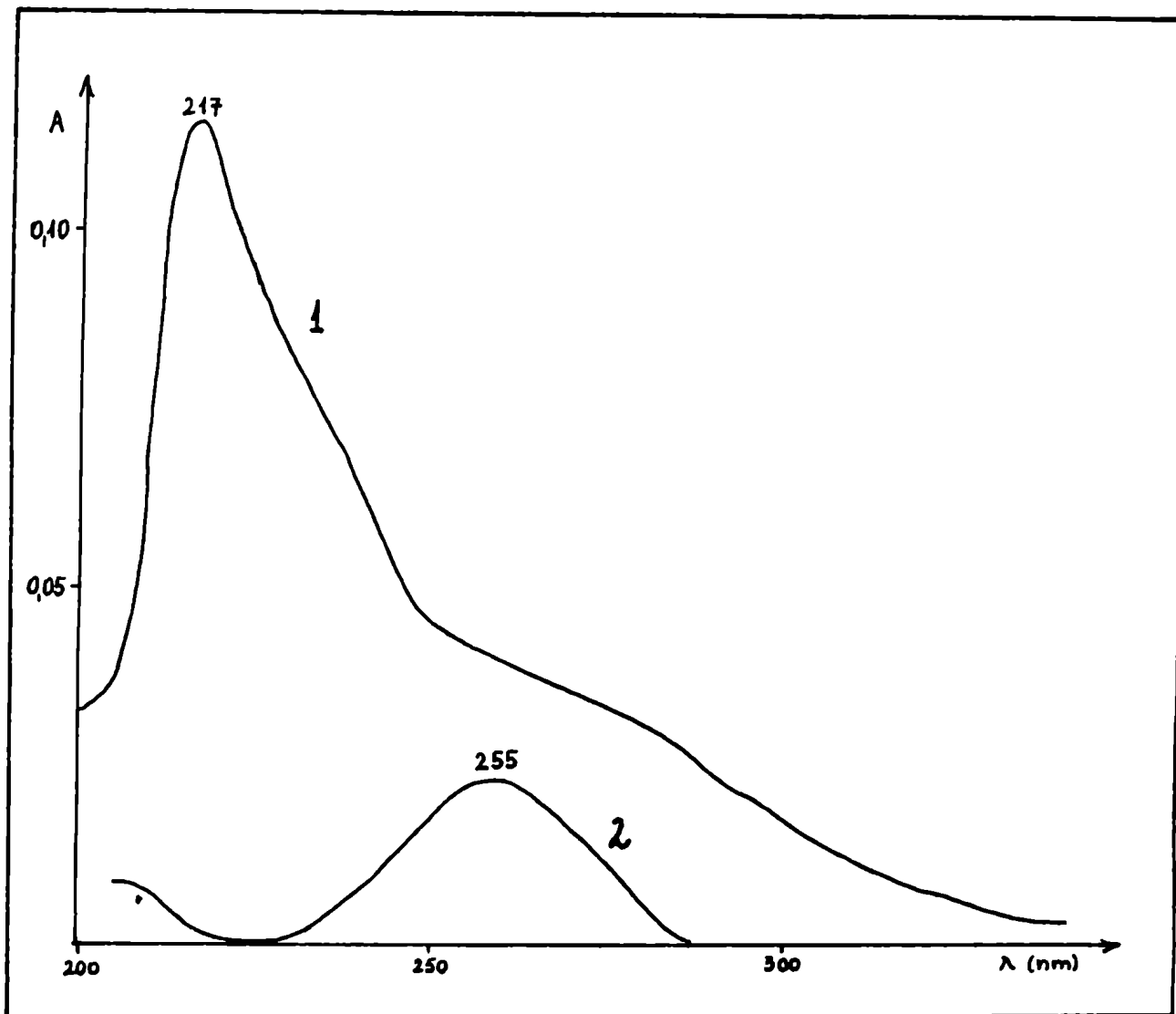


FIGURA VII-12.

ESPECTROS DE ABSORCION DEL EUROPIO EN SOLUCION
ACIDA DE TUNGSTATO DE SODIO.



1 : $(Eu^{3+}) = 5 \cdot 10^{-5} M$ $(H_3W_6O_{21}^{3-}) = 5 \cdot 10^{-6} M$ leído vs solución reguladora ácido acético-acetato de sodio.

2 : $(Eu^{3+}) = 5 \cdot 10^{-5} M$ $(H_3W_6O_{21}^{3-}) = 5 \cdot 10^{-6} M$ leído vs blanco.

pecto de la absorbancia del blanco, de manera que el sistema no se presta para un estudio absorciométrico.

En la siguiente tabla se reúnen las longitudes de onda características obtenidas, junto con las determinadas al seguir la técnica de Alberti y Massucci :

TABLA VII-2.

Cación	$\lambda_{exc.}$ máxima (nm)		$\lambda_{em.}$ máxima (nm)	
	pH = 9	pH = 4,5	pH = 9	pH = 4,5
Eu ³⁺	280	270	592, 615	578, 592, 615
Tb ³⁺	280	270	490, 545, 585	490, 545, 590
Dy ³⁺	280	270	480, 490, 575	475, 570
Sm ³⁺	280	270	560, 600	557, 595

Se debe señalar que algunos de estos valores, en medio alcalino, no coinciden exactamente con los informados por Alberti y Massucci (diferencia máxima : 5 nm) quienes, por ejemplo, no detectaron la diferencia entre los máximos de emisión a 480 y 490 nm del ión disprosio, sino que informaron uno sólo a 480 nm.

Identificación de la especie fluorescente.

Se calculó la relación en que se combinan los lantánidos

considerados con el ψ -metatungstato, aplicando la adaptación fluorimétrica del método de las relaciones molares, usando soluciones que contenían una concentración fija de la tierra rara y concentraciones crecientes de tungstato, y viceversa. Las Figuras VII-13 a VII-16 ilustran el tipo de curvas obtenidas. La pendiente negativa a altas concentraciones de ligante en las Figuras VII-14 y VII-16 evidencia el efecto de filtro interno. Los resultados obtenidos se presentan en la Tabla VII-3. No se incluyen los resultados correspondientes al complejo del ión samario debido a su mayor dispersión derivada de la baja intensidad de fluorescencia que presenta este ión.

Si bien la evidencia que se tiene es insuficiente para eliminar la posibilidad de que la especie que reacciona con los lantánidos sea el metatungstato, las relaciones molares obtenidas exigirían que el complejo se forme en este caso entre dos iones lantánidos y un ión metatungstato, lo cual parece ser muy improbable.

Admitiendo que para las tres tierras raras la relación molar ión central : ligante es 1 : 1, se evaluaron las constantes de inestabilidad aparentes en base a las mediciones realizadas para la determinación de las relaciones molares. El método aplicado es análogo al usado en absorciometría. Los datos obtenidos y los valores hallados para las constantes de inestabilidad aparentes se presentan en la Tabla VII-4.

FIGURA VII-13.

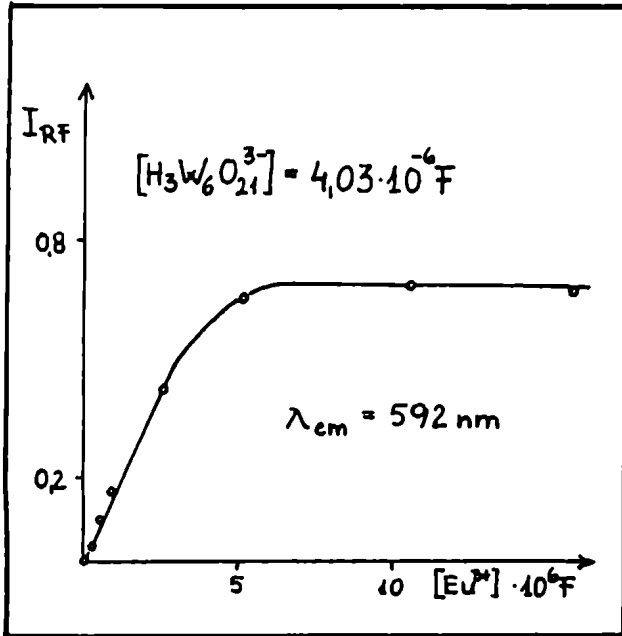


FIGURA VII-14.

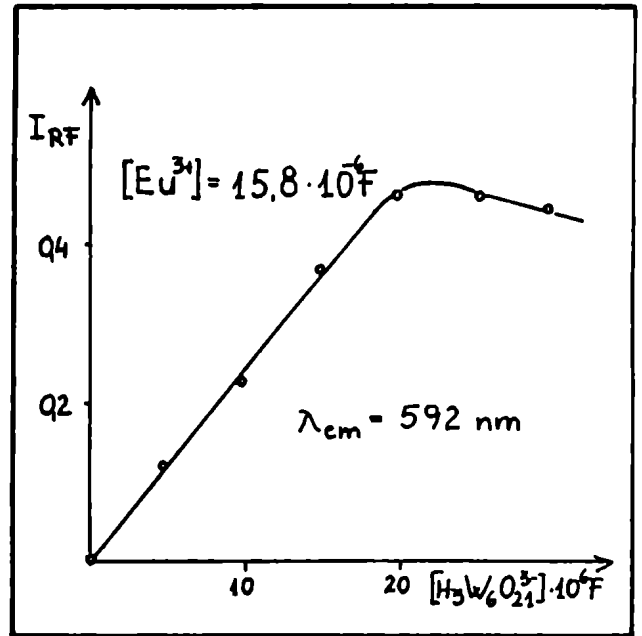


FIGURA VII-15.

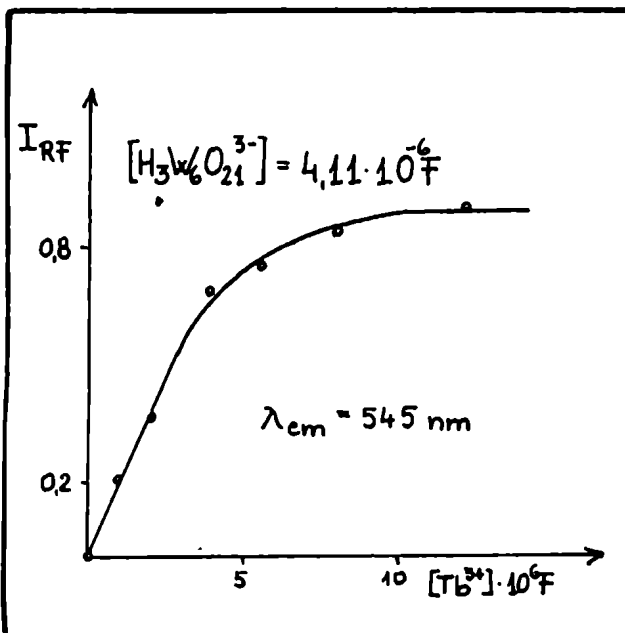


FIGURA VII-16.

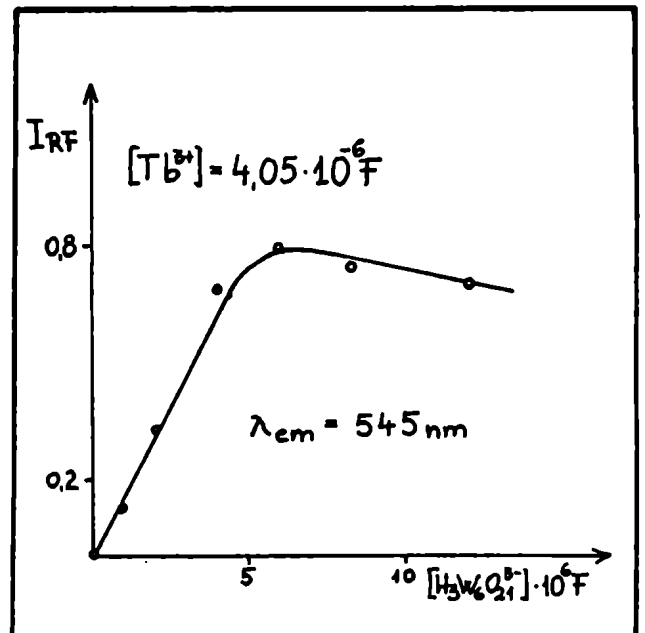


TABLA VII-3.

Lantánido	λ emisión usada (nm)	Concentración de lantánido fija	Relación molar M : $H_3W_6O_{21}^{3-}$
Tb	545	$4,05 \cdot 10^{-6}$ M	0,92
Eu	592	$15,8 \cdot 10^{-6}$ M	0,81
	615	$15,8 \cdot 10^{-6}$ M	0,99
	592	$2,64 \cdot 10^{-6}$ M	1,02
	615	$2,64 \cdot 10^{-6}$ M	1,02
		Concentración de ψ -metatungstato fija	
Tb	545	$9,28 \cdot 10^{-6}$ M	1,16
	545	$4,11 \cdot 10^{-6}$ M	1,02
	545	$4,13 \cdot 10^{-6}$ M	1,02
Eu	592	$15,3 \cdot 10^{-6}$ M	0,90
	615	$15,3 \cdot 10^{-6}$ M	1,24
	592	$4,03 \cdot 10^{-6}$ M	1,06
	615	$4,03 \cdot 10^{-6}$ M	1,09
Dy	475	$9,11 \cdot 10^{-6}$ M	0,94
	475	$9,11 \cdot 10^{-6}$ M	0,98

TABLA VII-4.

Lantánido	Conc. total ligante .10 ⁶ M	Conc. del complejo .10 ⁶ M	Conc. total lantánido .10 ⁶ M	K _{inest.}
Eu 615 nm	4,03	3,77	5,26	1,0.10 ⁻⁷
	4,03	3,68	5,25	1,5.10 ⁻⁷
	4,03	2,29	2,63	2,6.10 ⁻⁷
Eu 592 nm	4,03	2,46	2,63	1,1.10 ⁻⁷
	4,03	3,68	5,25	1,5.10 ⁻⁷
	4,03	3,91	5,26	0,4.10 ⁻⁷
Tb 545 nm	4,11	3,69	4,05	4,1.10 ⁻⁸
	4,11	4,04	6,07	3,5.10 ⁻⁸
	4,11	3,85	4,05	1,3.10 ⁻⁸
Dy 475 nm	9,11	7,8	8,3	8.10 ⁻⁸
	9,11	9,0	8,3	4.10 ⁻⁸

Aplicación analítica.

La técnica que se propone es la siguiente :

- a) Se prepara la solución de cloruro de tierra rara disolviendo al óxido correspondiente en el menor volumen posible de ácido clorhídrico, calentando suavemente; se lleva casi a sequedad y el residuo se toma con el volumen correspondiente de agua.
- b) Se prepara una solución reguladora de ácido acético-acetato de sodio 1 M : 1 M .
- c) Se disuelve la cantidad adecuada de $\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ en agua bidestilada y solución de hidróxido de sodio tal que la solución final de tungstato sea aproximadamente 0,01 M en NaOH. El agregado de este último reactivo facilita la disolución del tungstato de sodio y minimiza las eventuales polimerizaciones indeseables. La concentración de tungstato usada para las curvas de calibración es del orden de 10^{-4} M. Dado el fuerte efecto de filtro interno del tungstato, es conveniente que éste no supere en más de 50-100 veces la concentración del ión de tierra rara. Se prefiere el uso de una solución de tungstato recientemente preparada porque ésta, aún en medio alcalino, presenta problemas de envejecimiento, que trae como consecuencia la disminución paulatina de la intensidad de fluorescencia. Sin embargo, aún trabajando con soluciones preparadas varias semanas antes, se logran resultados reproducibles y respuesta lineal en ámbitos análogos de concentración.

d) Se mezclan volúmenes adecuados de las soluciones anteriores, en el siguiente orden : a la solución de tierra rara se le agrega la del regulador (generalmente es suficiente 1 ml para 10 ml de volumen total), luego la solución de tungstato de concentración adecuada, y finalmente se lleva a volumen con agua bidestilada en matraz aforado.

e) Se mide la intensidad de fluorescencia unos 15 minutos después de preparar la solución, dado que el ψ -metatungstato no se forma instantáneamente (111).

La reproducibilidad lograda operando de esta manera es satisfactoria. Para el terbio, por ejemplo, se obtuvieron los valores que se pueden observar en la Tabla VII-5.

TABLA VII-5.

$(Tb^{3+}) \mu g/ml$	$I_{RF}: \bar{X} (n=6)$	σ	$I_{RF}: \bar{X}$
0,40	0,096	0,001	0,098
0,40	0,098	0,001	
0,40	0,099	0,005	
0,79	0,181	0,005	0,180
0,79	0,179	0,005	
0,79	0,179	0,007	
1,58	0,340	0,003	0,336
1,58	0,335	0,006	
1,58	0,334	0,005	
$(H_3W_{12}O_{21}^{3-}) = 9.3.10^{-6} M$			

Las curvas de calibración obtenidas dan concentraciones límites del orden de los nanogramos de lantánido por ml de solución, utilizando una adecuada concentración de tungstato. En la Tabla VII-6 se resumen estos valores, calculados aplicando el criterio de detección 2σ .

TABLA VII-6.

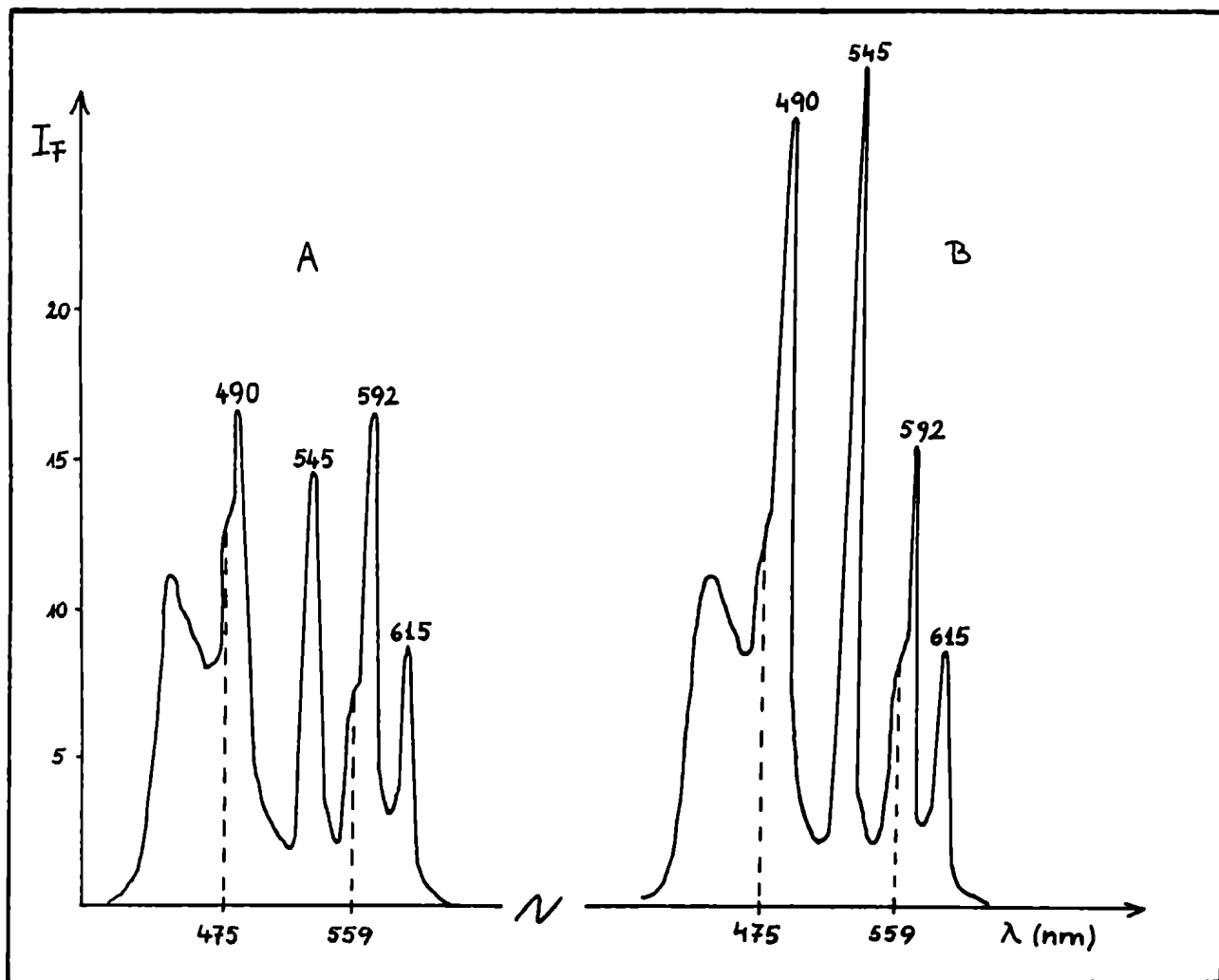
Lantánido	$\lambda_{em.}$ (nm)	Conc. límite (ng/ml)	Relación lineal hasta $\mu\text{g/ml} > \text{que}$
Eu ³⁺	615	1	0,4
Eu ³⁺	592	0,5	0,4
Tb ³⁺	545	3	0,4
Dy ³⁺	475	7	0,5
Sm ³⁺	595	90	50

En la Figura VII-17 se observan los espectros de emisión obtenidos al aplicar el método del agregado patrón para la evaluación del terbio en una solución que contiene los cuatro iones estudiados. Si bien los picos característicos del europio a 592 y 615 nm y del terbio a 490 y 545 nm se distinguen claramente, los del disprosio (475 nm) y samario (595 nm) están enmascarados. De aquí entonces que la concentración de estos dos últimos no se puede determinar cuantitativamente en presencia de europio y terbio, aunque el ensanchamiento de las bandas permitiría su identificación.

El método del agregado patrón, aplicado a mezclas de es

FIGURA VII-17.

APLICACION DEL METODO DE AGREGADO PATRON.



ión	λ (nm)	A concentración ($\mu\text{g/ml}$)	B concentración ($\mu\text{g/ml}$)
Eu^{3+}	592	0,76	0,76
	615		
Tb^{3+}	490	0,80	1,60
	545		
Dy^{3+}	475	0,80	0,80
Sm^{3+}	559	1,20	1,20

tos iones en concentraciones similares arroja los siguientes resultados :

TABLA VII-7.

Elemento	λ_{em} (nm)	Conc. existente ($\mu\text{g/ml}$)	Conc. hallada ($\mu\text{g/ml}$)	Error %
Eu	592	0,76	0,83	9,2
	615	0,76	0,77	1,3
Tb	490	0,80	1,24	55
	545	0,80	0,83	3,7

En general se han obtenido mejores resultados computando las intensidades de fluorescencia en base a los espectros obtenidos que leyendo directamente del instrumento, ya que de esta manera se puede evaluar la línea de base con mayor precisión; esto es especialmente importante para el caso de mezclas (Fig. VII-17).

CAPITULO VIII.

VALORACION DE EUROPIO CON 2-TENOILTRIFLUOROACETONA Y 1,10-FENANTRO- LINA : INFLUENCIA DE LOS SOLVENTES SOBRE LA SENSIBILIDAD.

Dado que el uso de la 2-tenoiltrifluoroacetona (TTA) con 1,10-fenantrolina (φ), tal como ya se ha mencionado en el Capítulo IV, proporcionaría uno de los métodos de valoración más sensibles para el europio, y algunos autores recomiendan la extracción del complejo que se forma como suspensión en fase hidroalcohólica (85), se consideró conveniente investigar la influencia de distintos solventes, miscibles e inmiscibles, sobre la sensibilidad del método.

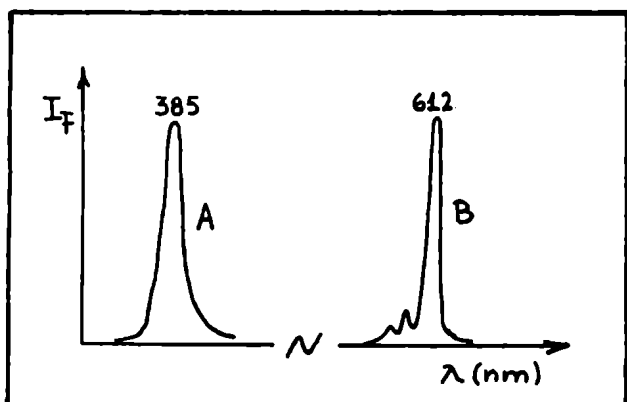
Se empleó el espectrofluorímetro Farrand MK I y solventes de calidad p.a. controlados según se indicó en el Capítulo V.

Al reproducir el método se siguió la evolución del sistema en medio hidroalcohólico en función del tiempo, para lo cual se obtuvieron los espectros de excitación y de emisión de varias réplicas. En la Figura VIII-1 se muestra un par de ellos.

En consecuencia, cada suspensión debió ser expuesta a la radiación excitante por lo menos durante veinte minutos. Los resultados obtenidos se reúnen en la Figura VIII-2. El valor creciente de la intensidad de fluorescencia prueba la estabilidad del complejo frente a la radiación ultravioleta, contrariamente a lo que

FIGURA VIII-1.

ESPECTROS DE FLUORESCENCIA DE LA SUSPENSION.



$$(\text{Eu}^{3+}) = 4 \cdot 10^{-6} \text{ M}$$

$$(\text{TTA}) = 5 \cdot 10^{-4} \text{ M}$$

$$(\varphi) = 8 \cdot 10^{-3} \text{ M}$$

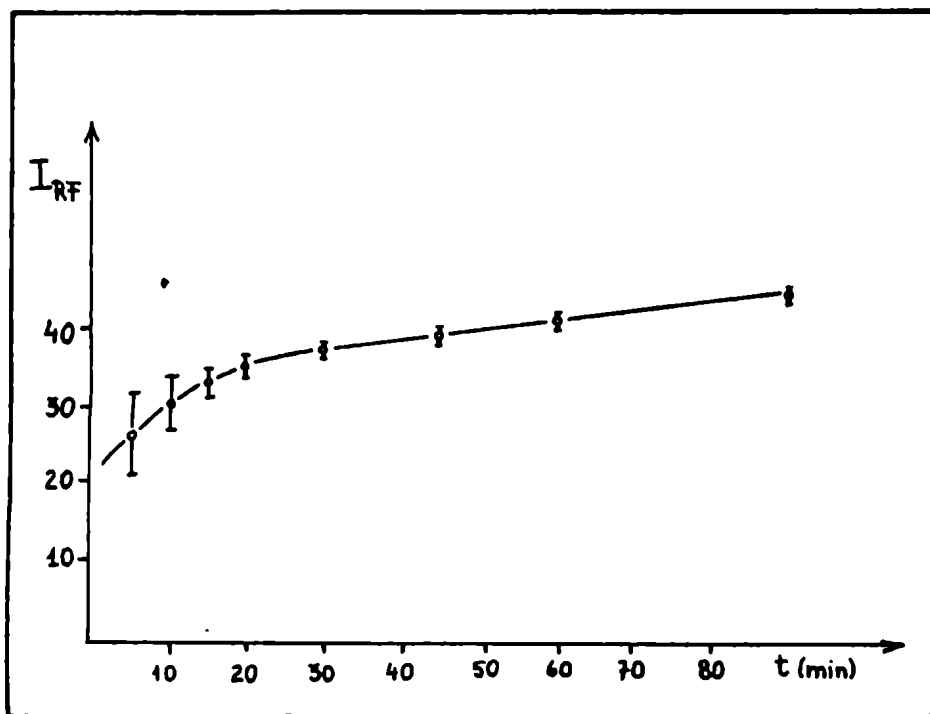
$$(\text{EtOH}) = 25 \% \quad \text{pH} = 9$$

$$\text{A} : \lambda_{\text{em}} = 612 \text{ nm}$$

$$\text{B} : \lambda_{\text{exc}} = 385 \text{ nm}$$

FIGURA VIII-2.

EVOLUCION DE LA SUSPENSION.



$$(\text{Eu}^{3+}) = 1,3 \cdot 10^{-5} \text{ M}$$

$$(\text{TTA}) = 5 \cdot 10^{-4} \text{ M}$$

$$(\varphi) = 8 \cdot 10^{-3} \text{ M}$$

$$(\text{EtOH}) = 25 \%$$

$$\text{pH} = 9$$

afirman Melenteva y col. (85). Además, la alta dispersión de los valores obtenidos dentro de los primeros treinta minutos hace aún menos recomendable practicar las mediciones a los diez minutos de mezclados los componentes, como lo indican los mismos autores; la figura VIII-2 indica que es mucho más razonable medir las intensidades de fluorescencia al cabo de una hora, por ejemplo.

También se investigó cómo se modifica la intensidad de fluorescencia del complejo en fase hidroalcohólica y en extracto bencénico de igual volumen, en función del pH de la solución original. Los espectros de emisión y de excitación se pueden observar en la figura VIII-3. Se observó que si bien al pH de trabajo recomendado en la bibliografía (85) de 6,5-7,5 regulado con urotropina, la intensidad relativa de fluorescencia de la fase suspensión es mayor que la de la fase bencénica, para valores de pH mayores que 8,3 la relación se invierte. Como se puede observar en la figura VIII-4, entre pH 9,5 y 10,5 la intensidad relativa de fluorescencia es máxima y por lo tanto éste es el ámbito de trabajo óptimo, pudiéndose usar como regulador soluciones de cloruro de amonio-amoniaco. A pH 9,5 se obtiene relación lineal hasta $1,6 \mu\text{g/ml}$ de europio, en escala 10 del equipo, con una concentración límite de $0,16 \mu\text{g/ml}$. En cambio, utilizando la escala más sensible (0,01) se logra una concentración límite de $0,2 \text{ ng/ml}$, 25.000 veces más sensible que la informada por los autores ya mencionados, de 5 ppm.

FIGURA VIII-3.

ESPECTROS DE FLUORESCENCIA EN BENCENO.

$(Eu^{3+}) = 6.10^{-5} M$ $(TTA) = 5.10^{-4} M$ $(\varphi) = 8.10^{-3} M$ $pH = 6,6$

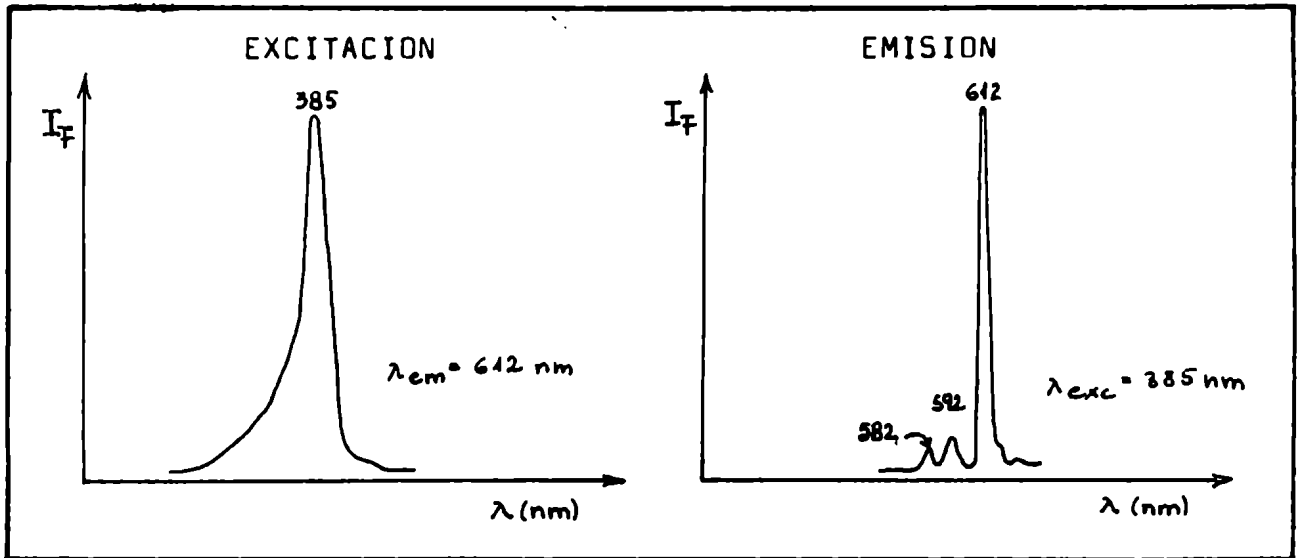
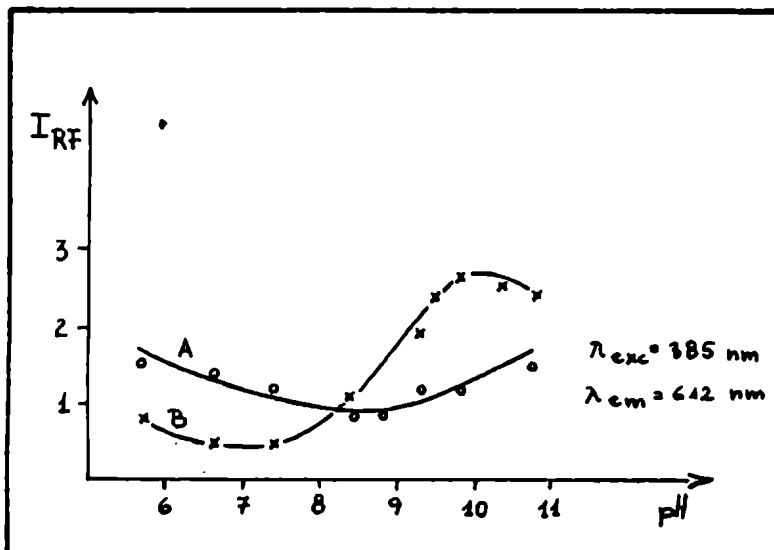


FIGURA VIII-4.

INFLUENCIA DEL pH.



$(Eu^{3+}) = 6.10^{-5} M$

$(TTA) = 5.10^{-4} M$

$(\varphi) = 8.10^{-3} M$

$(EtOH) = 4,5 \%$

A : suspensión

B : extracto bencénico

Influencia de solventes miscibles con la fase hidroalcohólica.

En medio regulado con cloruro de amonio-hidróxido de amonio se ensayó la influencia del agregado de distintos solventes miscibles con una solución hidroalcohólica (25 % etanol). El aumento en la concentración de etanol o el agregado de 50 % de secbutanol, n-propanol o metil-etilcetona, si bien puede llegar a disolver la suspensión, no aumenta apreciablemente las intensidades de fluorescencia. En algunos casos, incluso, se observaron serias disminuciones de la señal. La presencia de distintos porcentajes de etanol, o de otros solventes miscibles ensayados, produjeron corrimientos de la longitud de onda de máxima excitación hacia el ultravioleta, pero no modificaron los máximos de emisión.

Empleo de solventes inmiscibles.

Para la extracción se usaron algunos de los solventes mencionados en la bibliografía (benceno, cloroformo y acetato de etilo) con fines comparativos y además, los que completan la Tabla VIII-1.

Fases hidroalcohólicas de igual concentración en europio y reactivos, regulados a pH 9, se extrajeron con volúmenes iguales de cada uno de los distintos solventes. Se midió la intensidad de fluorescencia a 612 nm y a la longitud de onda de excitación ópti-

TABLA VIII-1.

$(Eu^{3+}) = 5 \cdot 10^{-6} \text{ M}$ $(TTA) = 5 \cdot 10^{-4} \text{ M}$ $(\varphi) = 8 \cdot 10^{-3} \text{ M}$

$(NH_4Cl) : (NH_4OH) = 0,2 : 0,2 \text{ M}$

SOLVENTE	ϵ	R	F.R. $\cdot 10^2$	$\lambda_{exc. \text{ máx.}}$ (nm)
Ciclohexano	2,023	12,0	99,97	345
Ciclohexano	2,220	7,0	99,97	352
CCl_4	2,238	8,4	99,98	352
Benceno	2,284	7,5	99,99	360
Tolueno	2,379	8,5	99,99	358
Cloroformo	4,806	4,3	99,98	360
Acetato de etilo	6,02	1,0	99,96	372
4-metilpenta-2-ona	13,11	1,4	99,95	375
3-metil-butanol	14,7	0,6	99,95	372
2-metil-1-propanol	17,7	0,4	99,92	375

R : factor de exaltación de la intensidad de fluorescencia; es el cociente entre las intensidades de fluorescencia relativas de las fases orgánicas y las fases acuosas correspondientes.

FR : factor de recuperación en la fase orgánica.

ma correspondiente a cada sistema, en la suspensión original y en ambas fases después de la extracción. Con estos valores se calculó el factor de recuperación en fase orgánica para cada solvente. Para ello se obtuvieron curvas de calibración en fases acuosas saturadas con cada uno de los solventes estudiados. Además, se evaluaron los factores de exaltación de la intensidad de fluorescencia (R) para cada sistema bifásico. Los resultados se reunieron en la Tabla VIII-1, junto con la constante dieléctrica de cada solvente y la longitud de onda de excitación óptima, que varía con el solvente.

El factor de exaltación de la intensidad de fluorescencia parece depender, aunque no de manera rigurosa, de la constante dieléctrica del solvente, siendo muy pequeño para aquellos de ϵ superior a 5, a pesar de que el factor de recuperación es prácticamente unitario para todos ellos. Tanto la menor disociación del complejo fluorescente a medida que disminuye el valor de la constante dieléctrica del medio en que está disuelto, como el hecho de que las moléculas de agua que solvatan al europio se reemplazan por las del solvente, disminuyendo la desactivación no radiativa, podrían contribuir a la exaltación de la intensidad de fluorescencia. Evidentemente, el solvente más adecuado es el ciclohexano y por lo tanto éste es el que se estudió más detalladamente.

Extracción del complejo en ciclohexano.

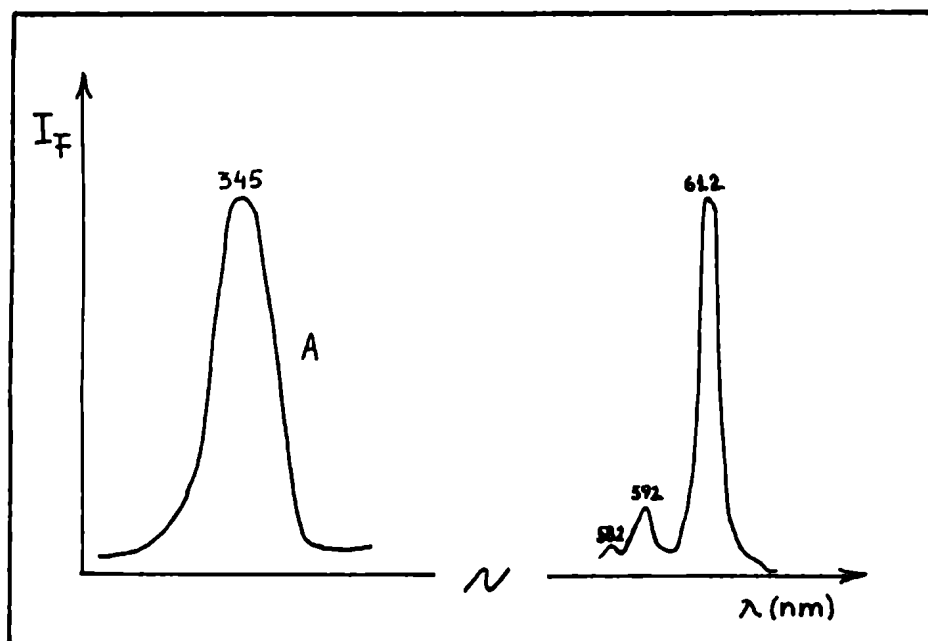
En la Figura VIII-5 se muestran los espectros de excitación y de emisión del complejo extraído en fase ciclohexano a pH 9. La longitud de onda de máxima excitación es de 345 nm en este solvente, mientras que la longitud de onda de máxima emisión es la de 612 nm, igual que en todos los demás medios ensayados.

El pH de la suspensión a extraer es de importancia crítica en la extracción, ya que en medio ácido la forma enólica de la TTA no produce al anión responsable de la formación del complejo en concentración suficiente, al mismo tiempo que se protona la o-fenantrolina, mientras que a pH alcalino la concentración de europio consentida por la K_{ps} del hidróxido de europio es el factor limitante. Se probó que el ámbito de pH óptimo se encuentra entre 8,5 y 9,5 lo cual permite emplear como regulador la mezcla cloruro de amonio-amoniaco.

Las concentraciones de TTA y de φ que produjeran las intensidades de fluorescencia más altas se establecieron mediante experiencias diseñadas para obtener la superficie de respuesta a esas dos variables. Los niveles de concentración ensayados fueron seis para TTA (entre $5,4 \cdot 10^{-6}$ y $2,7 \cdot 10^{-2}$ M) y cinco para φ (entre 10^{-3} y $3,0 \cdot 10^{-2}$ M). Los máximos valores de respuesta en la fase ciclohexano se lograron para relaciones φ : TTA aproximadamente 10 y valores de (TTA) entre $5 \cdot 10^{-4}$ y $3 \cdot 10^{-3}$ M.

FIGURA VIII-5.

ESPECTROS DE FLUORESCENCIA EN CICLOHEXANO.



$$(\text{Eu}^{3+}) = 2 \cdot 10^{-6} \text{ M}$$

$$(\text{TTA}) = 5 \cdot 10^{-4} \text{ M}$$

$$(\varphi) = 8 \cdot 10^{-3} \text{ M}$$

$$(\text{EtOH}) = 25 \%$$

$$\text{pH} = 9$$

Para una concentración dada de φ la disminución de la concentración de TTA produce un aumento del factor de exaltación R de hasta varios órdenes y lo mismo ocurre cuando, manteniendo fija la concentración de TTA, se disminuye la concentración de φ . Sin embargo, los valores más elevados de intensidad de fluorescencia en fase ciclohexano se obtienen para las concentraciones de TTA y φ antes indicadas.

Las fases solvente orgánico y acuosa se separaron por centrifugación, con lo que el tiempo necesario para esa operación disminuye sensiblemente. Es preciso tapar los tubos para evitar pérdidas del solvente orgánico por evaporación (a temperatura ambiente se evaporan 0,1 ml por minuto y por cm^2 de interfase líquido/aire, centrifugando a 1500 rpm.)

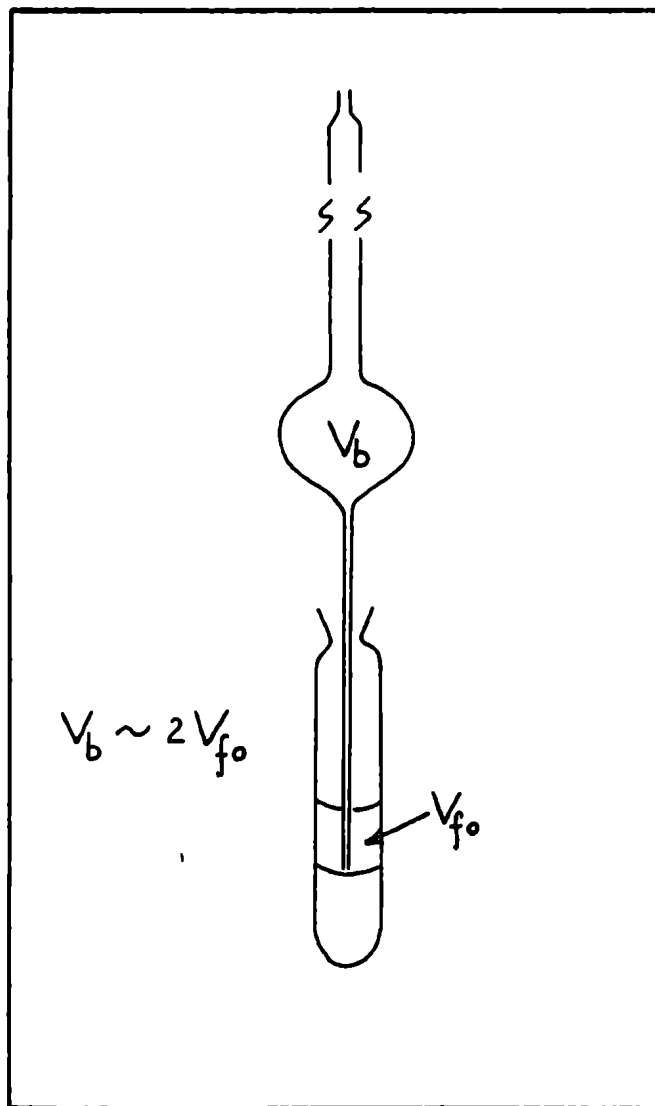
Las pipetas que se diseñaron para separar las fases (Figura VIII-6) permiten recuperar la casi totalidad de la que se desea, aún operando con muy pequeños volúmenes. Además, la contaminación entre fases no pudo detectarse ni en aquellos casos en que las correspondientes intensidades de fluorescencia eran muy dispares.

Técnica propuesta.

En tubos adecuadamente lavados y secos se vierten 1,50 ml de la solución reactivo recientemente preparada. Para obtener esta solución se mezclan volúmenes iguales de solución alcohólica

FIGURA VIII-6.

PIPETA CAPILAR.



de TTA al 0,084 %. solución de φ al 1,04 % en mezcla etanol-agua 1 : 1, y solución reguladora de $\text{NH}_4\text{Cl} / \text{NH}_3$ 1,4 M en ambas especies. Se agregan 2,00 ml de la solución que contiene europio. Se homogeneiza la mezcla, obteniéndose una suspensión blancuzca, y se agregan 3,5 ml de ciclohexano. Los tubos se tapan y se agitan energicamente durante unos 20 segundos. Se centrifugan, tapados, durante 5-10 minutos a aproximadamente 1500 rpm, con lo cual las dos fases se separan satisfactoriamente. Luego la fase ciclohexano se separa de la hidroalcohólica y se transfiere a un cubeta de cuarzo. Se mide la intensidad de fluorescencia a 612 nm, utilizando como longitud de onda de excitación 345 nm.

Alcances del método.

Operando de la manera antes descrita, la intensidad relativa de fluorescencia de cinco réplicas de europio $1,25 \cdot 10^{-7}$ M fue de 81,2 con una dispersión "standard" de 0,6 (escala del equipo utilizada : 0,1). Se probó que la intensidad relativa de fluorescencia es una función lineal de la concentración de europio hasta valores del orden de 10^{-5} M ($1,52 \mu\text{g/ml}$) y la concentración límite alcanzada, usando el criterio de detección 2σ (operando en la escala más sensible de 0,01) resultó ser de 0,03 ng/ml de europio.

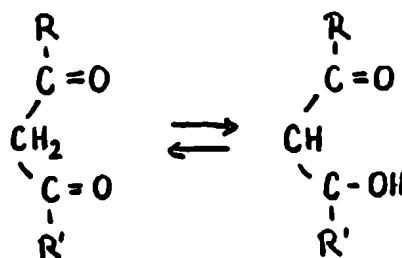
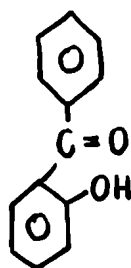
Finalmente cabe señalar que el alcance del método toda-

vía se puede expandir más en razón del valor del factor de recuperación del proceso de extracción propuesto. Se probó que partiendo de 10 ml de suspensión hidroalcohólica y empleando 3,5 ml de ciclohexano para extraer el complejo, se obtiene un factor de recuperación de 0,999 y se alcanza un factor de exaltación de 32, con lo que la concentración límite desciende a 10^{-2} ng/ml.

CAPITULO IX

UN NUEVO REACTIVO PARA LA FLUORESCIMETRIA DEL EUROPIO.

La benzofenona sensibiliza la intensidad de fluorescencia del complejo europio-tris-hexafluoroacetilacetona (26). Algunos de sus derivados exaltan colisionalmente la intensidad de fluorescencia del europio (81). Se decidió ensayar algunos derivados de la 2-hidroxibenzofenona, ya que poseen un grupo reactivo similar (I) al de la forma enólica de las β -dicetonas (II) :



Por lo tanto, en medio suficientemente alcalino se produce una especie bidentada que podría complejar al ión Eu^{3+} y eventualmente transferirle intramolecularmente la energía que absorba.

Se estudiaron los compuestos listados en la Tabla IX-1 ; los espectros de absorción correspondientes se presentan en las Figuras IX-1 a IX- 5.

Se prepararon soluciones de cada compuesto en el solvente indicado en la Tabla IX-1, de concentración $5 \cdot 10^{-3}$ M y se probó su comportamiento frente a una solución 10^{-5} M en europio, en medio

TABLA IX-1.

COMPUESTO	SIMBOLO	P. f. (°C)	AGUA	ETANOL	METANOL	ACETONA	ACETATO DE ETILO	CICLO-HEXANO
Acido 2-hidroxi-4-metoxi-benzofenon-5-sulfónico	H ₂ R	117-118	* muy sol.	muy sol.	muy sol.	muy sol.	insol.	insol.
2,4-dihidroxibenzofenona	H ₂ R ^I	142-143	insol.	* sol.	muy sol.	muy sol.	muy sol.	insol.
2,2-dihidroxibenzofenona **	H ₂ R ^{II}	54-56	insol.	* sol.	sol.	sol.	sol.	sol.
Acido 2-hidroxi-4-metoxi-benzofenone-2-carboxílico **	H ₂ R ^{III}	160-164	insol.	* sol.	muy sol.	muy sol.	muy sol.	insol.
2-hidroxi-4-metil-5-clorobenzofenona	HR	139-140	insol.	sol.	sol.	muy sol.	muy sol.	* sol.
2-hidroxi-4-metoxi-4-clorobenzofenona	HR ^I	108-109	insol.	sol.	sol.	muy sol.	muy sol.	* sol.

* Solvente utilizado para los ensayos fluorescímétricos

** En solución hidroalcohólica alcalina produce precipitados pulverulentos amarillos con los lentánidos estudiados, solubles en agua a pH 4,5 y de alto p.f. (>200°C)

*** Los espectros de absorción están informados en Sadtler bajo los N° 1820 (UV) y 6598 (IR)
Criterio de solubilidad utilizado : 20 mg de soluto en 5 ml de solvente.

FIGURA IX-1.

ESPECTROS DE ABSORCION DEL ACIDO

2-HIDROXI-4-METOXI-BENZOFENONA-5-SULFONICO.

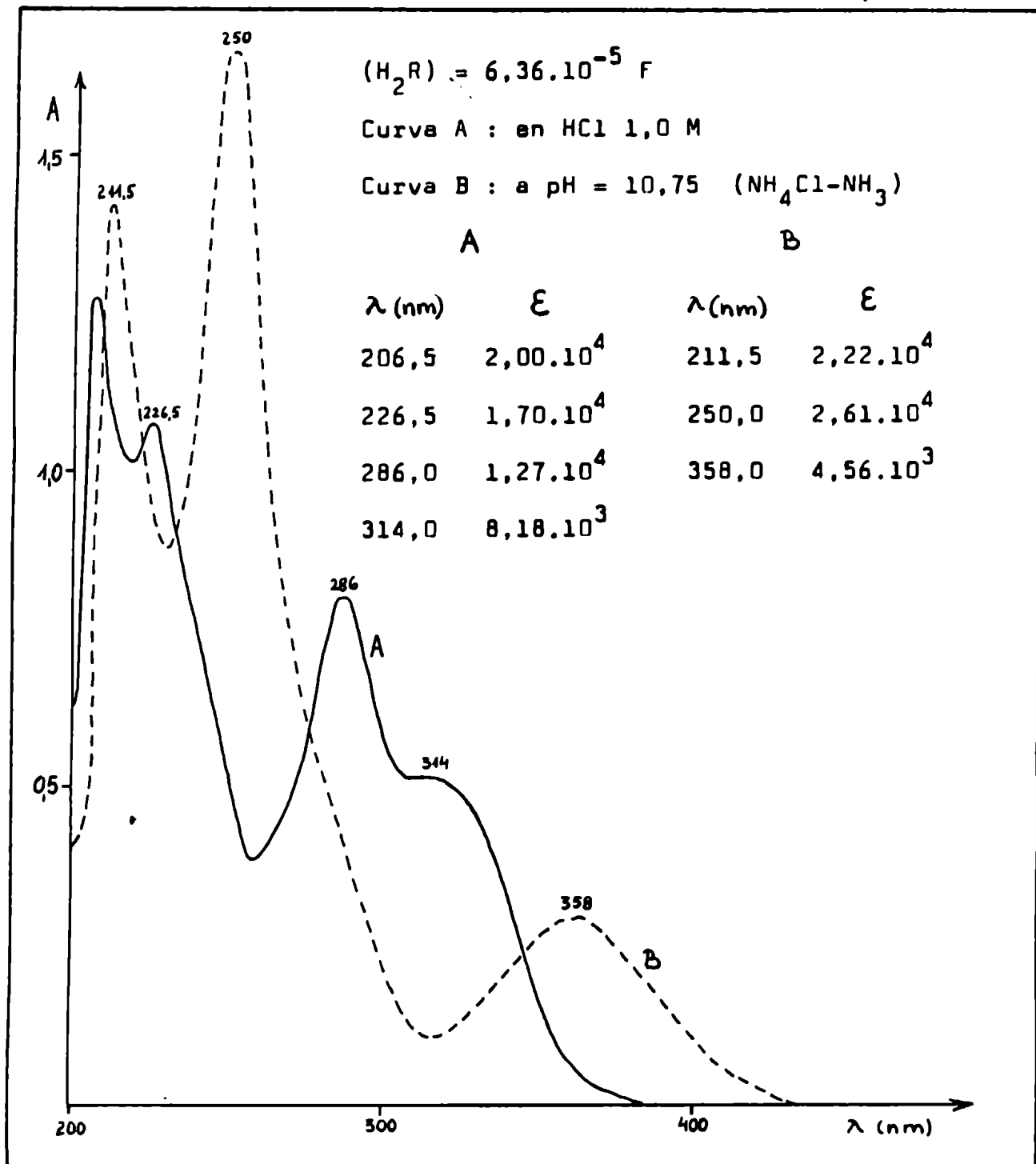
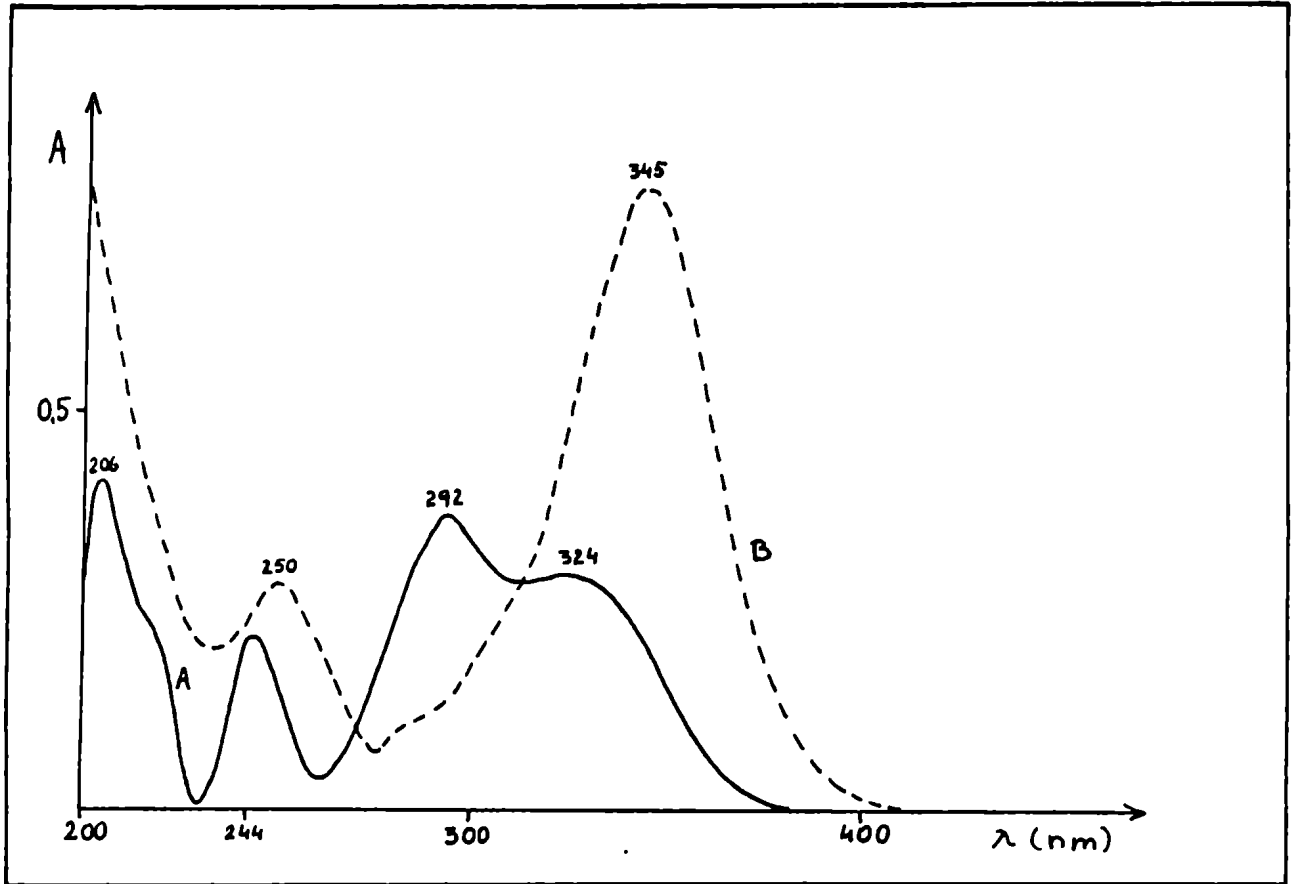


FIGURA IX-2.

ESPECTROS DE ABSORCION DE LA 2,4-DIHIODROXIBENZOFENONA.



A : $3,03 \cdot 10^{-5}$ M en etanol

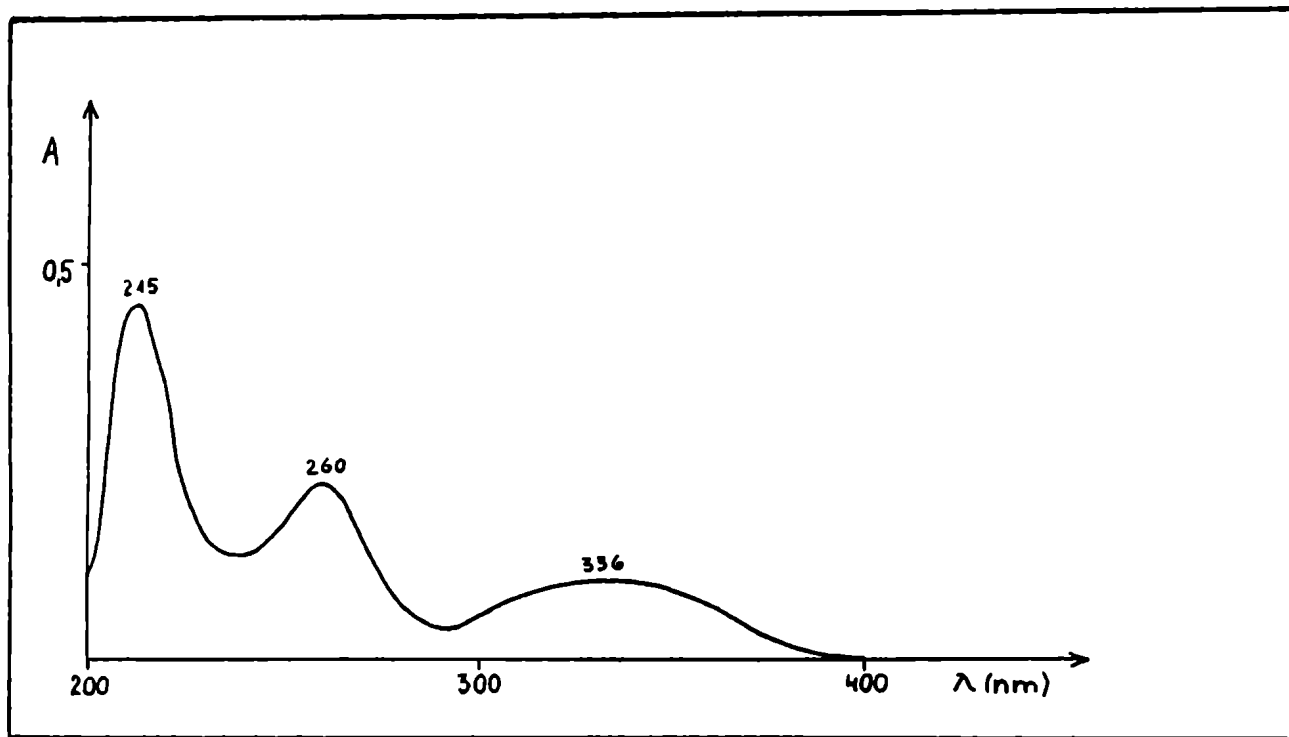
B : $3,00 \cdot 10^{-5}$ M en agua (pH=12)

λ (nm)	ϵ
206	$1,35 \cdot 10^4$
244	$0,71 \cdot 10^4$
292	$1,21 \cdot 10^4$
324	$1,01 \cdot 10^4$

λ (nm)	ϵ
250	$0,90 \cdot 10^4$
345	$2,54 \cdot 10^4$

FIGURA IX-3.

ESPECTRO DE ABSORCION DE LA 2,2-DIHIIDROXIBENZOFENONA.

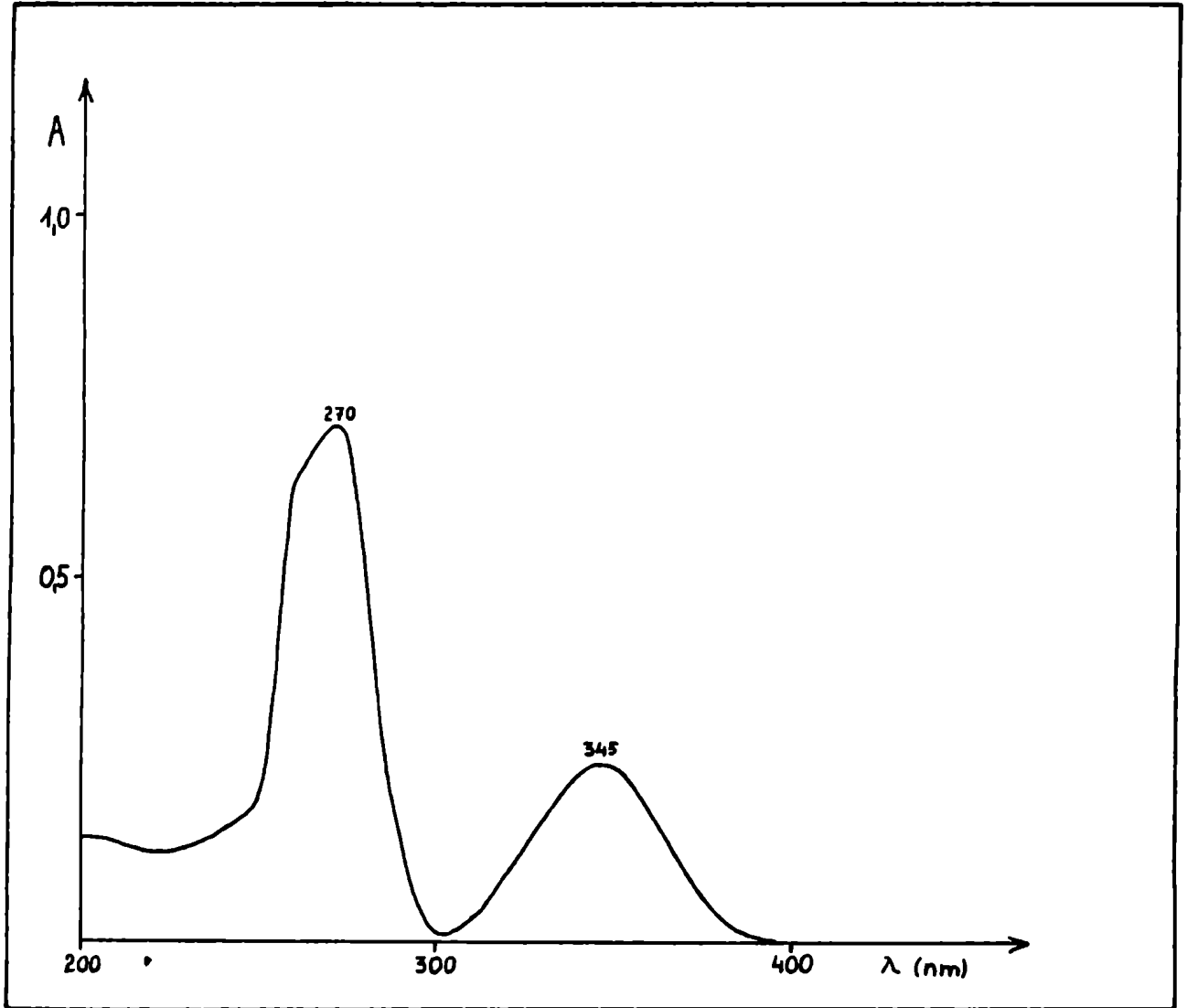


Concentración : $1,84 \cdot 10^{-7}$ M en etanol

λ (nm)	ϵ
215	$2,39 \cdot 10^6$
260	$1,27 \cdot 10^6$
336	$6,63 \cdot 10^5$

FIGURA IX-4.

ESPECTRO DE ABSORCION DE LA 2-HIDROXI-4-METIL-5-CLOROBENZOFENONA.

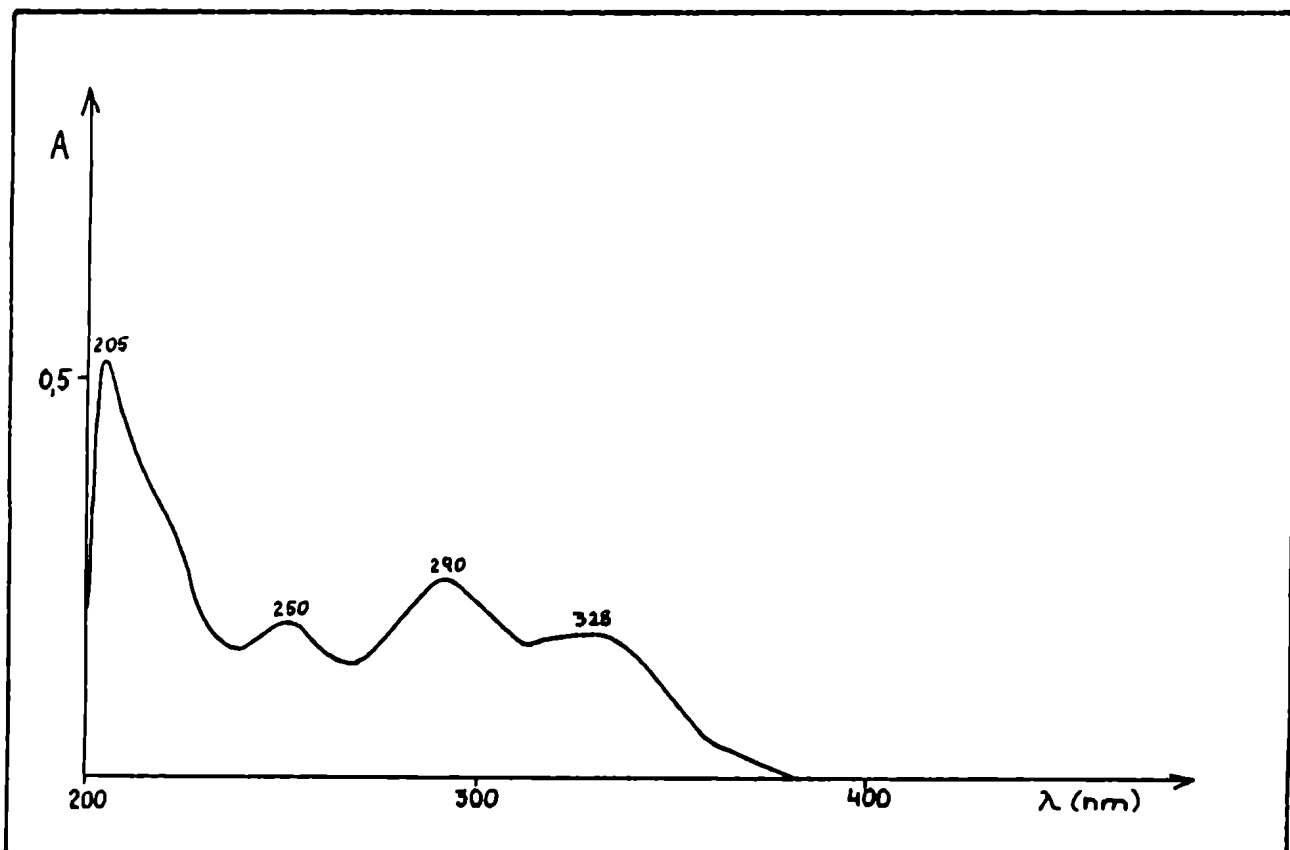


Concentración : $5,91 \cdot 10^{-5}$ M en acetato de etilo

λ (nm)	ϵ
270	$1,20 \cdot 10^4$
345	$4,06 \cdot 10^3$

FIGURA IX-5.

ESPECTRO DE ABSORCION DE LA 2-HIDROXI-4-METOXI-4-CLOROBENZOFENONA.



Concentración : $1,83 \cdot 10^{-5}$ M en etanol

λ (nm)	ϵ
205	$2,85 \cdot 10^4$
250	$1,11 \cdot 10^4$
290	$1,46 \cdot 10^4$
328	$1,11 \cdot 10^4$

alcalino (pH = 9) . En los casos en que se utilizaron soluciones en ciclohexano, los sistemas bifásicos se agitaron mecánicamente durante treinta minutos y se investigaron ambas fases.

Sólo el reactivo ácido 2-hidroxi-4-metoxi-benzofenona-5-sulfónico (H_2R) permitió observar la radiación fluorescente propia del europio, la cual no se puede detectar, ni siquiera operando con la máxima sensibilidad instrumental, a la concentración ensayada, en ausencia del reactivo. En base a estas observaciones se siguió estudiando el sistema europio- H_2R . Este reactivo es un polvo cristalino blanquecino, muy soluble en agua. La solución resultante es prácticamente incolora y fuertemente ácida, debido al grupo sulfónico, y vira al amarillo en medio alcalino, debido a la formación del fenato correspondiente. Forma complejo con el europio, ya que una suspensión de hidróxido de europio se disuelve en su presencia, a un pH no permitido por el K_{ps} del hidróxido ($K_{ps} = 10^{-21,47}$ según Clifford (112)).

Se evaluaron las constantes de acidez aparentes del reactivo por vía potenciométrica y espectrofotométrica, obteniéndose los valores de $4 \cdot 10^{-3}$ y 10^{-8} para K_{a_1} y K_{a_2} , respectivamente.

Espectros de excitación y de emisión.

En la Figura IX-6 se observan los espectros de fluorescencia de una solución $1,3 \cdot 10^{-5}$ M en europio con H_2R (en medio

FIGURA IX-6.

ESPECTROS DE FLUORESCENCIA DE UNA SOLUCION $1,3 \cdot 10^{-5}$ F EN EUROPIO
Y $1,5 \cdot 10^{-3}$ F en H_2R (pH = 9).

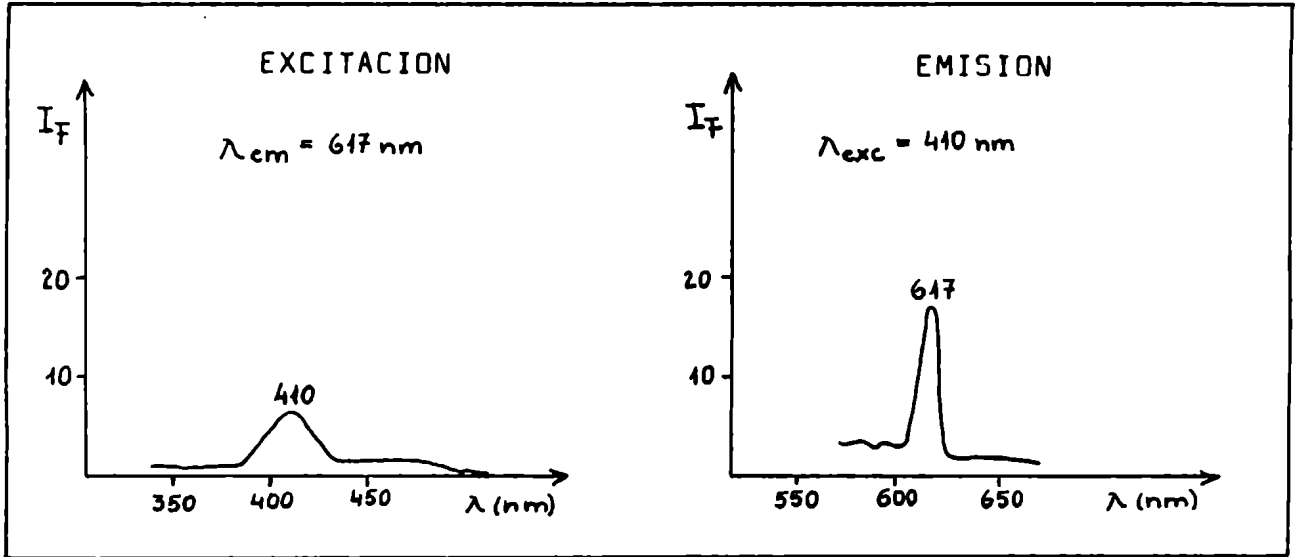
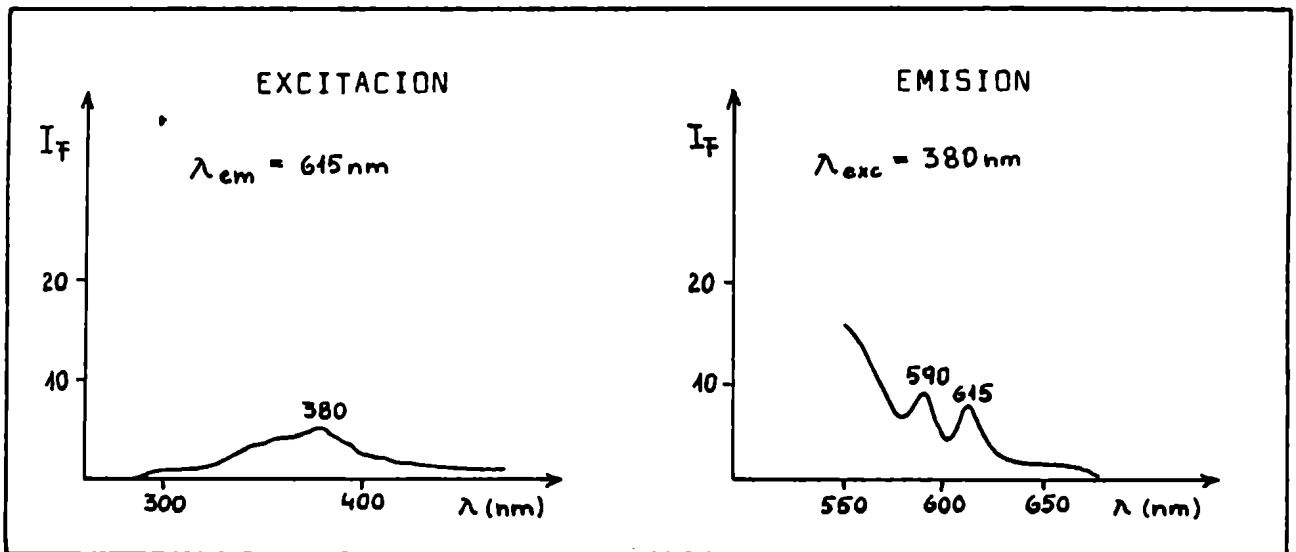


FIGURA IX-7.

ESPECTROS DE FLUORESCENCIA DE UNA SOLUCION $1,3 \cdot 10^{-5}$ F EN EUROPIO
Y $1,5 \cdot 10^{-3}$ F EN O-FENANTROLINA (pH = 9).



cloruro de amonio-amoníaco) a pH 9,0.

El europio en ácido clorhídrico 0,12 M sólo en concentraciones unas 500 veces superiores presenta una intensidad de fluorescencia de magnitud similar, de donde se infiere que el H₂R es el responsable de la exaltación observada. Como el pico de emisión correspondiente al salto electrónico $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ es mucho mayor que el de la transición $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$, la estructura de la especie emisora sería asimétrica (de acuerdo al razonamiento expuesto para el caso de los complejos de carbonato en el Capítulo VI).

Influencia de la 1,10-fenantrolina.

Se consideró de interés investigar si esta base orgánica ejercía sobre el sistema europio-H₂R un efecto similar al observado en el sistema europio-TTA. Se halló que, en efecto, una solución $1,3 \cdot 10^{-5}$ M en europio y en H₂R, conteniendo además φ en la misma concentración, exhibe una intensidad de fluorescencia más de un orden mayor que en ausencia de éste.

Es de hacer notar que la φ por su parte también exalta la intensidad de fluorescencia del europio (Figura IX-7), adquiriendo en su presencia, ambos máximos principales de emisión magnitudes similares.

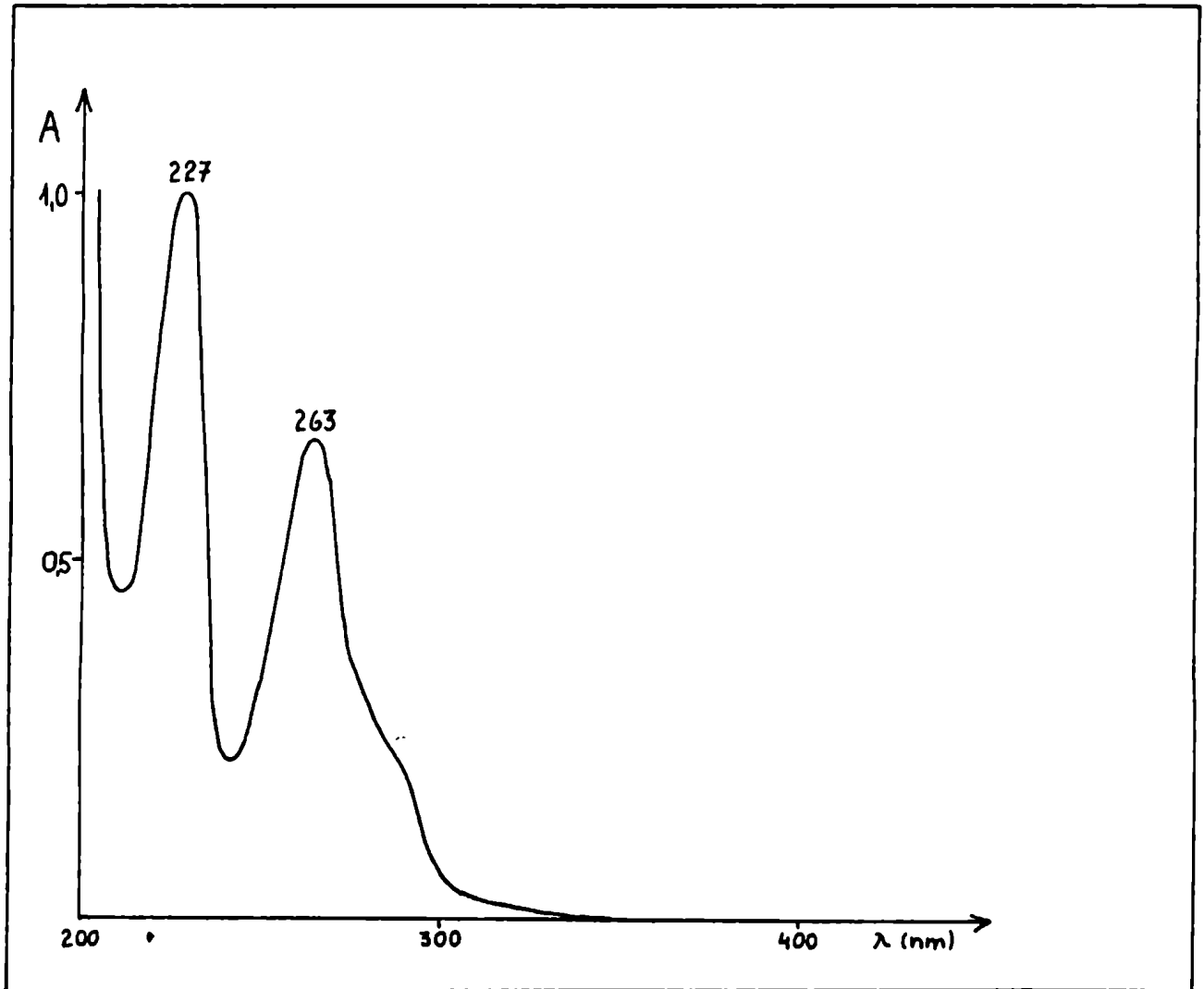
Espectros de absorción.

En la Figura IX-1 se pueden observar los espectros de absorción de una solución $6,36 \cdot 10^{-5}$ F en H_2R a pH ácido y alcalino. En la Figura IX-8 se presenta el espectro de absorción correspondiente a la 1,10-fenantrolina a pH 9,5 en etanol 5 %, con máximos de absorción a 227 y a 263 nm, coincidiendo con los informados en la bibliografía (113). A este pH la especie R^{2-} , predominante en la solución, no interacciona con la o-fenantrolina, ya que los espectros de absorción de mezclas de ambos muestran valores de absorbancia correspondientes a las sumas de las contribuciones individuales a cada longitud de onda. En cambio, al aumentar la acidez de la solución, y por consiguiente las concentraciones de las especies $H\phi^+$ y HR^- , precipita la sal de o-fenantrolonio. Este precipitado es microcristalino, blanco, soluble en etanol y lógicamente también en agua en medio alcalino.

Se compararon los espectros de absorción de una solución $7,6 \cdot 10^{-5}$ M en H_2R y $2,2 \cdot 10^{-5}$ M en ϕ en presencia y en ausencia de europio en concentración $1,3 \cdot 10^{-5}$ M (Figura IX-9). La solución que contiene el complejo presenta una absorbancia ligeramente mayor a 360 nm que el blanco (diferencia : 0,025 unidades de absorbancia) siendo la diferencia más notable a las longitudes de absorción máxima en el ultravioleta.

FIGURA IX-8.

ESPECTRO DE ABSORCION DE LA 1,10-FENANTROLINA.

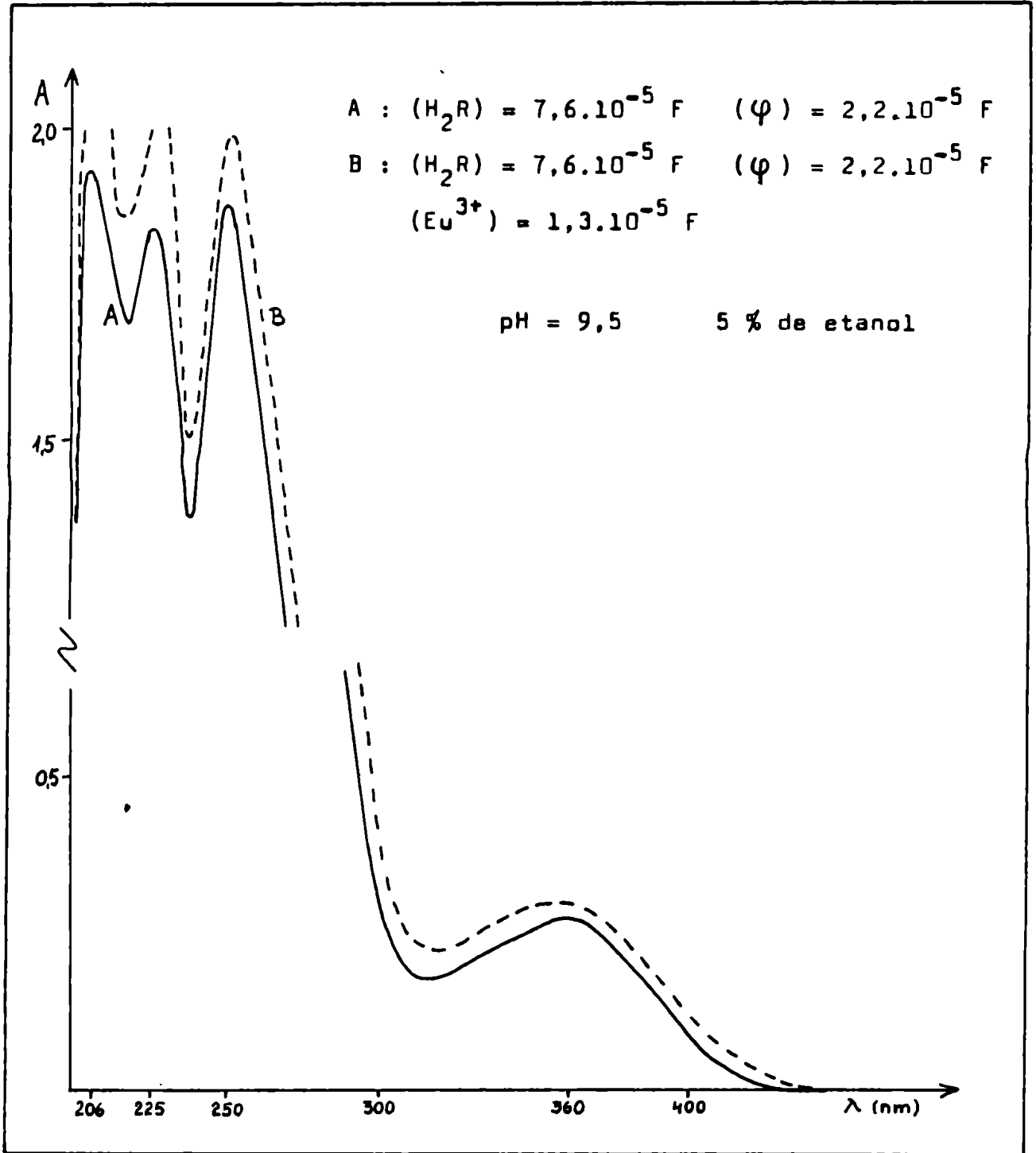


Concentración : $2,15 \cdot 10^{-5}$ M en etanol 5 % (pH = 9,5)

λ (nm)	ϵ
227	$4,60 \cdot 10^4$
263	$3,07 \cdot 10^4$

FIGURA IX-9.

ESPECTROS DE ABSORCION DEL SISTEMA EUROPIO-H₂R-O-FENANTROLINA.



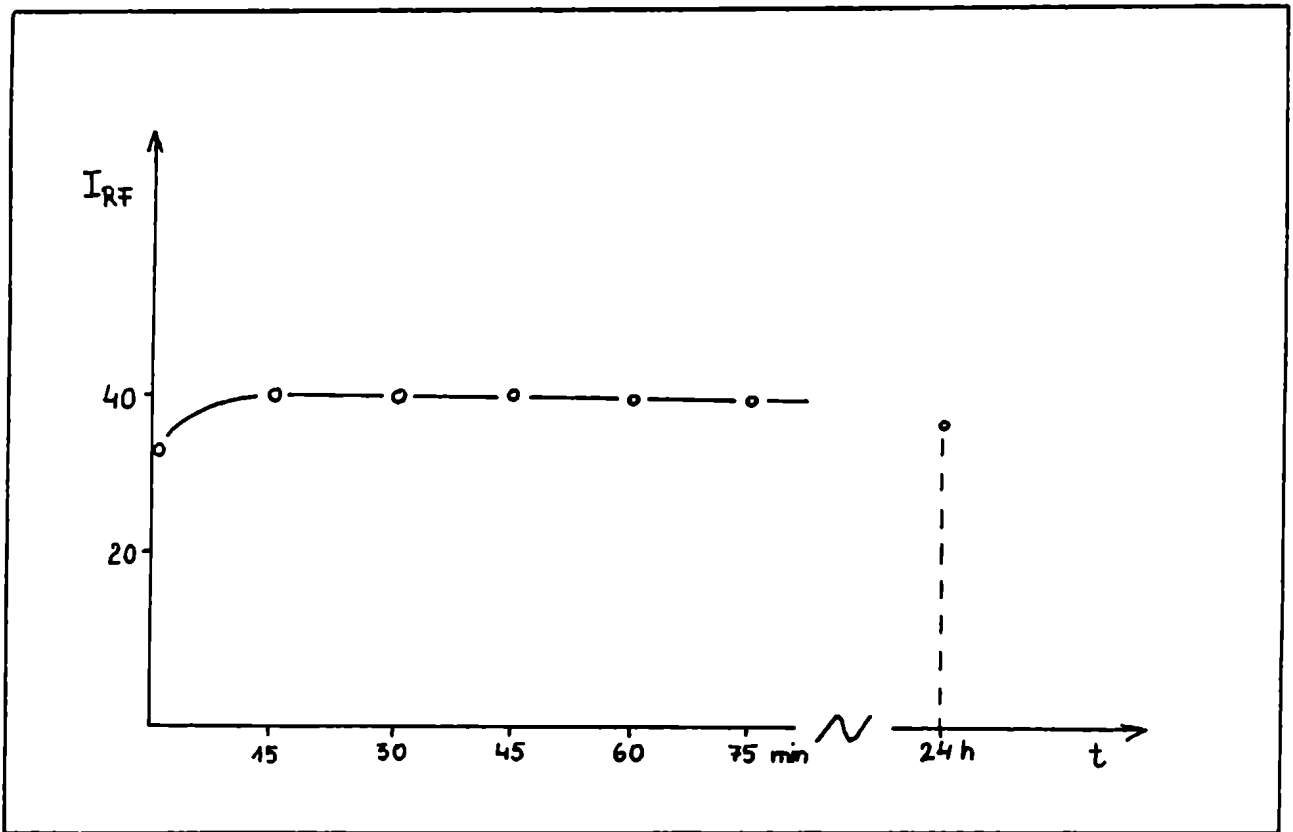
Aplicación fluorescimétrica.

La intensidad de fluorescencia de una solución $1,5 \cdot 10^{-3} F$ en H_2R y en φ , y $1,3 \cdot 10^{-5} F$ en europio es estable después de 15 minutos de preparada la solución mezcla y por lo menos hasta los 75 minutos; después de transcurridas 24 horas se observa una disminución del orden del 10 % (Figura IX-10). Como consecuencia, el sistema europio- H_2R - φ preparado en el día se usó como patrón de referencia en las mediciones de intensidad de fluorescencia del europio.

Dado que la o-fenantrolina sólo se disuelve en medio hidroalcohólico, se estudió el efecto de la concentración del etanol sobre la intensidad de fluorescencia del sistema. Si bien al aumentar el porcentaje de etanol, la intensidad de emisión también aumenta (de 1 a 11 % de etanol la intensidad de fluorescencia se duplica), a concentraciones altas de éste (mayores al 30 %) la estabilidad de la intensidad de emisión disminuye a medida que crece la concentración de etanol. Esto se debe a la modificación del efecto de filtro interno de H_2R , ya que se observó que la absorbancia de este reactivo en soluciones hidroalcohólicas a pH 10,75 se modifica lentamente, disminuyendo las absorbancias de los picos a 211,5 y a 250 nm, y aumentando a 290 y a 358 nm (Figura IX-11). Si multáneamente se observan ligeros desplazamientos de estos picos. Estas modificaciones son tanto más notorias cuánto mayor es el por

FIGURA IX-10.

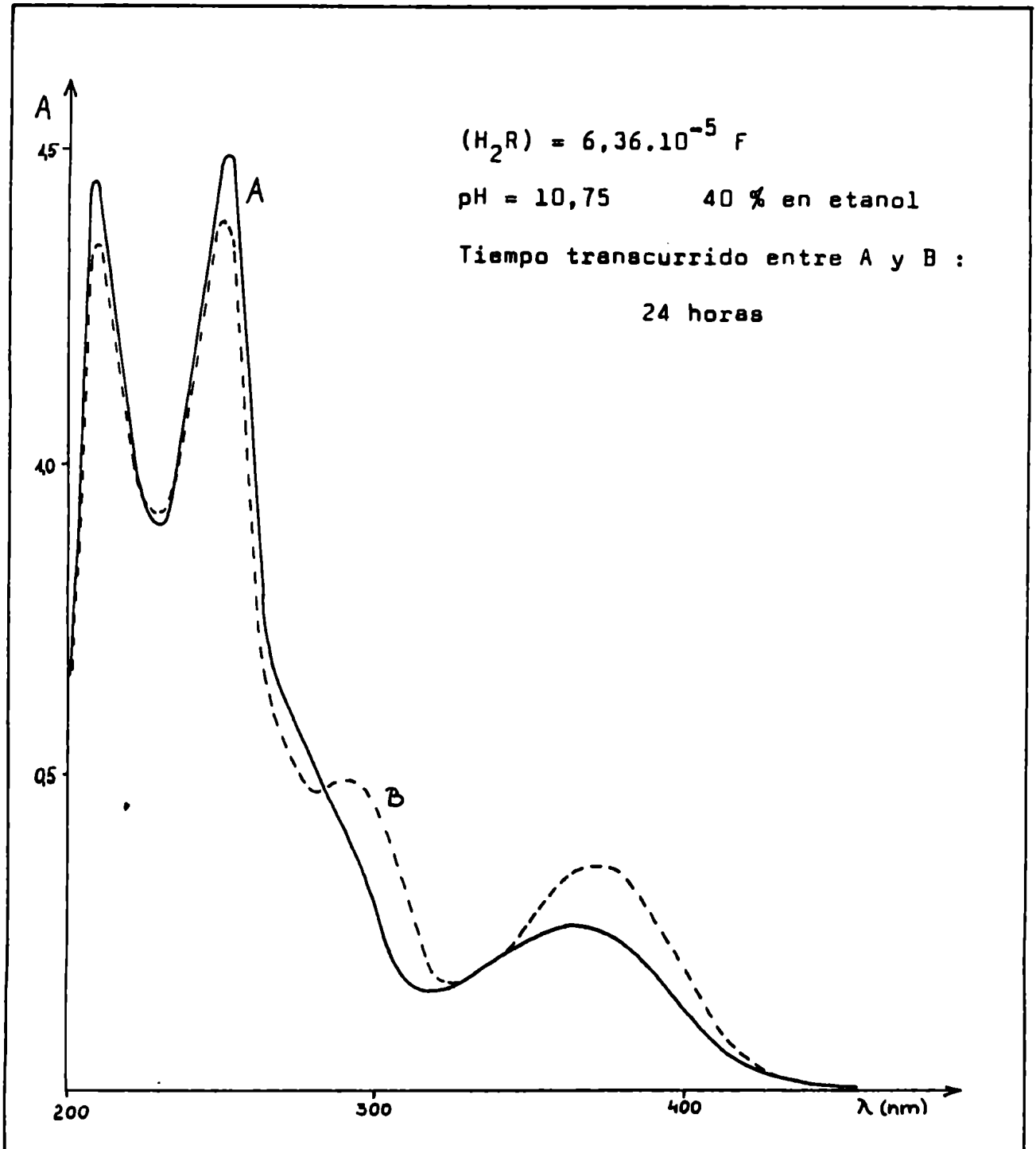
ESTABILIDAD DE LA INTENSIDAD DE FLUORESCENCIA
DEL SISTEMA $\text{Eu}^{3+} - \text{H}_2\text{R} - \varphi$.



$(\text{H}_2\text{R}) = 1,5 \cdot 10^{-3} \text{ F}$ $(\varphi) = 1,5 \cdot 10^{-3} \text{ F}$ $(\text{Eu}^{3+}) = 1,3 \cdot 10^{-5} \text{ F}$
 $\text{pH} = 9,0$

FIGURA IX-11.

INFLUENCIA DEL TIEMPO SOBRE EL ESPECTRO DE ABSORCION DE H_2R .



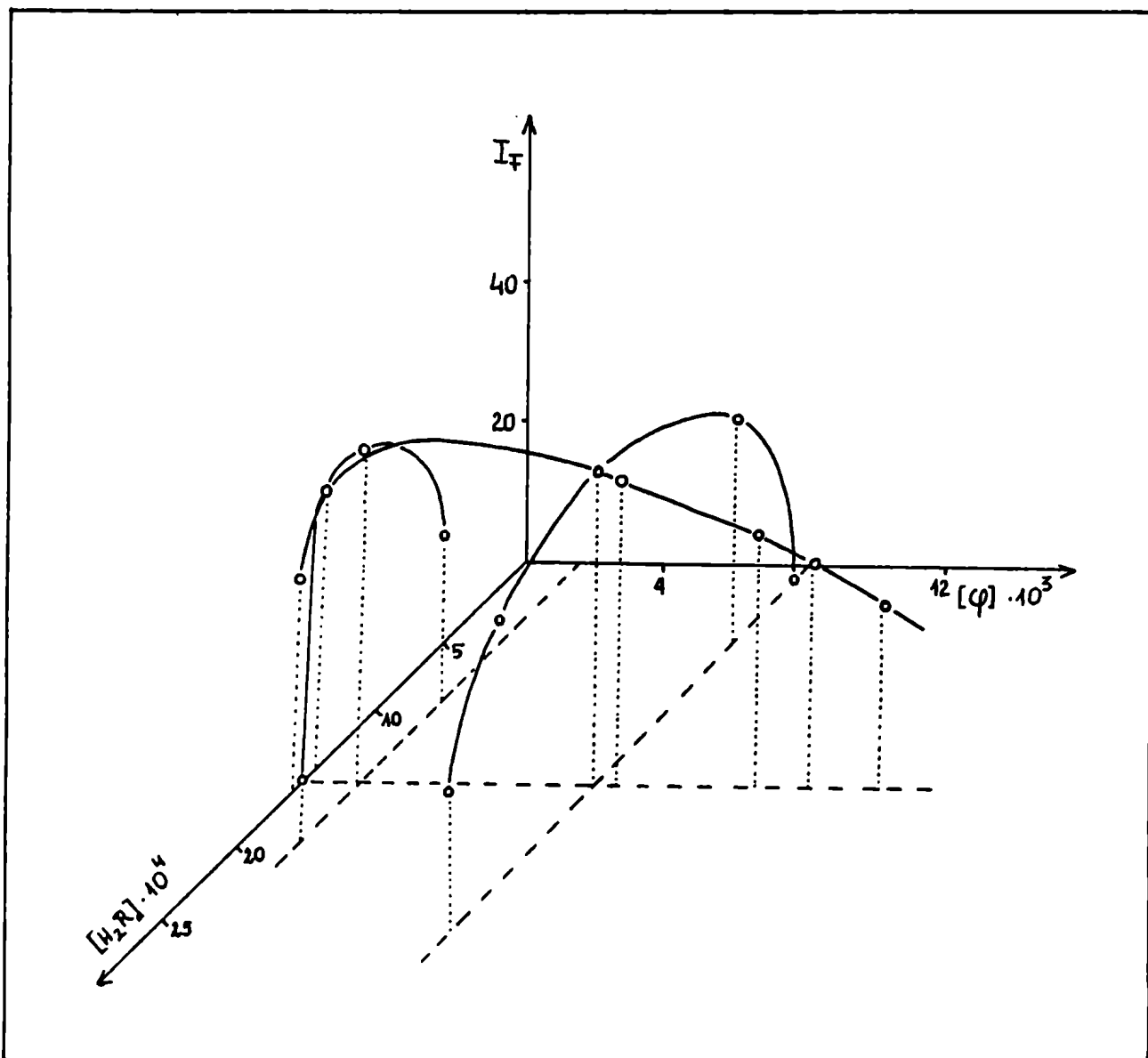
centaje de etanol en la solución. Por lo tanto, se podría aumentar la sensibilidad del método operando con soluciones hidroalcohólicas de alrededor de 10 % en etanol; pero en este caso debe tenerse en cuenta la paulatina disminución de la intensidad de fluorescencia después de los primeros 25 minutos de la preparación.

Se obtuvo la respuesta del sistema a las concentraciones de ambos ligantes a un nivel de concentración de europio de $1,3 \cdot 10^5 M$. El resultado se presenta en la Figura IX-12. Evidentemente la variación de la concentración de H_2R es mucho más crítica que la de φ . Se obtuvo respuesta máxima para una concentración aproximadamente $1,5 \cdot 10^{-3} F$ en cada reactivo. Para obtener el gráfico de la Figura IX-12 la intensidad de fluorescencia de cada solución se leyó a 617 nm de emisión y a la longitud de onda de excitación óptima, dado que ésta depende fundamentalmente de la concentración de H_2R (varía de 397 a 422 nm al aumentar la concentración de H_2R de $2,5 \cdot 10^{-4}$ a $2,5 \cdot 10^{-3} F$).

En la Figura IX-13 se observa el efecto del pH de la solución sobre la intensidad de fluorescencia. En este caso también hubo que utilizar la longitud de onda de excitación más apropiada para cada solución, ya que de acuerdo al pH se altera el equilibrio $RH^- \rightarrow R^{2-}$ y se modifica la magnitud del efecto de filtro interno del reactivo. El ámbito óptimo de pH es de 8,5 a 9,0.

FIGURA IX-12.

RESPUESTA DE LA I_F DEL SISTEMA $\text{Eu}^{3+} - \text{H}_2\text{R} - \varphi$
 A LA CONCENTRACION DE LOS REACTIVOS.



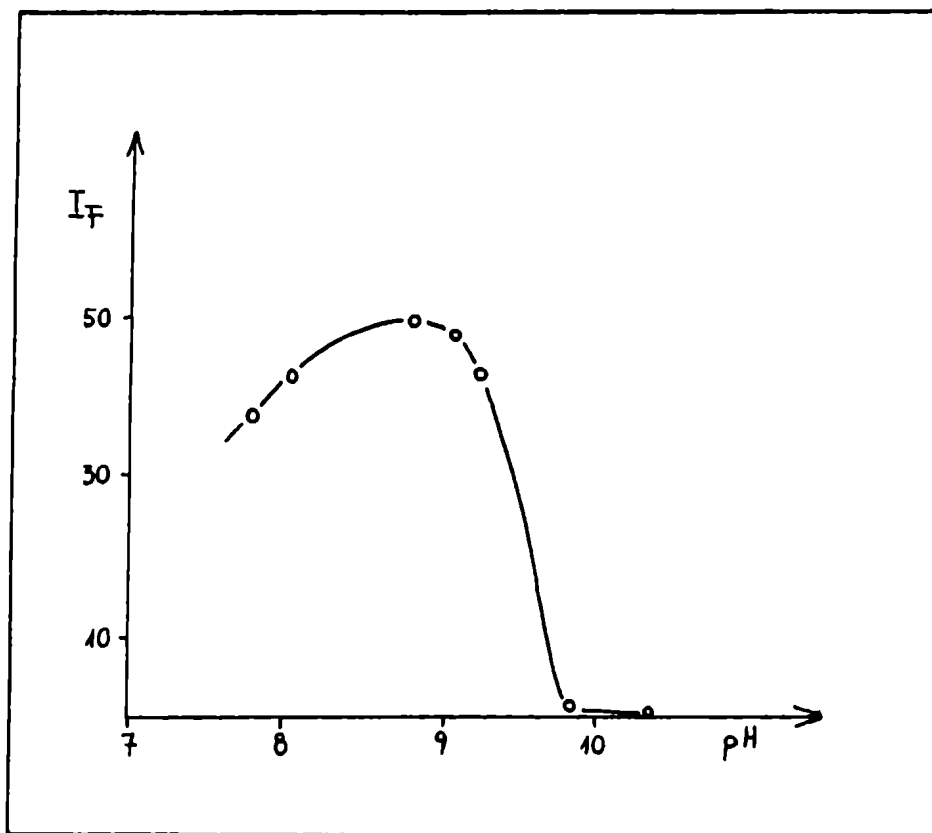
$(\text{Eu}^{3+}) = 1,3 \cdot 10^{-5} \text{ F}$

pH = 9,0

5 % en etanol

FIGURA IX-13.

INFLUENCIA DEL pH SOBRE LA I_F DEL SISTEMA $Eu^{3+} - H_2R - \varphi$.



$$(Eu^{3+}) = 1,1 \cdot 10^{-5} F \quad (H_2R) = 1,4 \cdot 10^{-3} F \quad (\varphi) = 1,4 \cdot 10^{-3} F$$

1 % en etanol

Método de valoración propuesto.

Se prepara una solución $3 \cdot 10^{-3}$ F en H_2R y en Φ , 0,2 F en amoníaco, 0,6 F en cloruro de amonio y 20 % en etanol. Esta solución se puede preparar a partir de las de sus componentes, ya que estas últimas presentan una alta estabilidad (varias semanas). 5 ml de esta solución se vierten en un matraz aforado de 10 ml, que contenga la solución de europio. A partir de los 15 minutos de haber enrasado con agua bidestilada, se mide la intensidad de fluorescencia a 617 nm, excitando con radiación de 417 nm.

La respuesta es lineal hasta unos 4 ppm de europio ($2,6 \cdot 10^{-5}$ M) y la concentración límite es de $2 \cdot 10^{-2}$ ppm ($1,3 \cdot 10^{-7}$ M) usando el criterio de detección 2σ .

Efecto de los reactivos sobre terbio, disprosio y samario.

Ninguno de estos cationes exhibe su fluorescencia característica en presencia de H_2R y Φ en las condiciones arriba propuestas, y por lo tanto no deberían constituir interferencia para la valoración del europio. Sin embargo, se observó que el terbio exalta la fluorescencia del europio, mientras que el disprosio y samario la disminuyen. Efectos similares se han encontrado para otros sistemas (84, 114-116). En particular, Gallagher y col. encontraron que existe una transferencia de energía de excitación intermo-

lecular en dos etapas desde la 4,4-dimetoxibenzofenona al terbio y de éste al europio (115).

En consecuencia, en presencia de estos lantánidos la valoración del europio se debe llevar a cabo por medio del método de agregado patrón. Este camino conduce a la modificación positiva o negativa de la sensibilidad del método de valoración, según la naturaleza y concentración de los lantánidos mencionados.

Se observó que la magnitud del efecto de exaltación o de inhibición de la fluorescencia del europio por parte de los tres iones es función de sus correspondientes concentraciones, lo que podría proporcionar las bases de métodos indirectos de valoración de terbio, disprosio y samario. Efectivamente, los ensayos preliminares realizados con este fin indican que pueden detectarse 0,3 ; 0,4 y 0,5 ppm de terbio, disprosio y samario respectivamente, por su efecto sobre la intensidad de fluorescencia de una solución de europio- $H_2R-\varphi$.

RESUMEN

En este trabajo se incluyen los fundamentos de la fluorescimetría como método analítico y su aplicación a la valoración de tierras raras, resumiendo las técnicas propuestas en la literatura.

Se presentan los espectros de absorción y de fluorescencia aparentes del europio, terbio, disprosio y samario en solución clorhídrica así como en presencia de cada uno de los reactivos empleados.

Se simplificó el método de valoración de europio y terbio con carbonato de potasio, lográndose un sensible ahorro de tiempo.

Del estudio de la técnica que emplea tungstato de sodio para la valoración de europio, terbio, disprosio y samario surgió la posibilidad de utilizar con fines analíticos soluciones diluídas de este mismo reactivo, en medio ácido. Se determinaron las relaciones molares de los complejos responsables de la exaltación de la fluorescencia de estos iones y se estimaron las constantes de inestabilidad aparentes correspondientes a los complejos de europio, terbio y disprosio. La sensibilidad del método propuesto es de 1, 3, 7 y 90 ng / ml de europio, terbio, disprosio y samario, respectivamente.

Se verificó la importancia de extraer el complejo que

forma el europio con 2-tenoiltrifluoroacetona y 1,10-fenantrolina. El factor de exaltación del sistema es máximo empleando ciclohexano. Por lo tanto se determinaron las condiciones experimentales que condujeran a la máxima sensibilidad, que es de 0,03 ng/ml de europio.

Se investigó la posible utilidad de seis derivados de la 2-hidroxibenzofenona, encontrándose que el ácido 2-hidroxi-4-metoxibenzofenona-5-sulfónico exalta en varios órdenes la fluorescencia del europio. Se comprobó que la 1,10-fenantrolina ejerce un efecto sinérgico sobre el sistema. Se estudió la influencia de las diferentes variables y el método desarrollado permite alcanzar una concentración límite de 20 ng/ml de europio. Finalmente se muestra también la posibilidad de la valoración indirecta del terbio, disprosio y samario a través de su influencia sobre la intensidad de fluorescencia del europio.

D. Sc. Luminisc. de Eptm



BIBLIOGRAFIA

- 1.- The Rare Earth Elements and their Compounds (Cap.3)
Yost, D.M., Russel, H.Jr., Garner, C.S. John Wiley & Sons,
Inc. London 1947
- 2.- Rare Earth Elements (Extraction, Analysis, Applications)
(Academy of Sciences, U.S.S.R., Mnscow, 1959) Translated
and published for the National Science Foundation, Washing-
ton, D.C. and the Department of Commerce, U.S.A., by the
Israel Program for Scientific Translations (1960) - Trabajo
Nº 1.
- 3.- The Geochemistry of Rare and Dispersed Chemical Elements in
Soils. Vinogradov, A.P. Consultants Bureau, N.Y. (1959)
Capítulo 10.
- 4.- The Chemistry of the Lanthanides. Therald Moeller. Rein-
hold Publishing Corp. (1963). Capítulo 4.
- 5.- Idem (2) Trabajo Nº 3.
- 6.- Idem (1) Capitulo Nº 5.
- 7.- Advanced Chemistry of Rare Elements. Satya Prakash D.Sc.F.
A.Sc. Chemical Publishing Co., Inc. N.Y. (1967)
Capítulo XXIII.
- 8.- Idem (2) Trabajo Nº 37.
- 9.- Idem (2) Trabajo Nº 40.
- 10.- Idem (2) Trabajo Nº 41.

- 11.- O'Donnell, C.M., Solle, T.N. ___Anal. Chem. 48, 175 R (1976)
- 12.- Idem 50, 189 R (1978)
- 13.- Fluorescence. Guibault, G.G. Marcel Dekker, Inc. N.Y. 1967.
- 14.- Luminescence in Chemistry. Bowen, E.J. D'Van Nostrand Co. Ltd. London (1968)
- 15.- Fluorescence and Phosphorescence. Pringsheim, P. Interscience Publishers (1962 y 1969)
- 16.- Fluorescence Assay in Biology and Medicine (Vol. I y II) Udenfriend, S. Academic Press, N.Y. (1969)
- 17.- Journal of Luminescence. Holland Publishing Co.
- 18.- Watson, R.A.A., Randon, J., Shaw, E.J., Smith, U.S. ___Clin. Chim. Acta, 73, 51 (1976)
- 19.- Stedman, D.H., Tammaro, D.A. ___Anal. Lett. 9, 81 (1976)
- 20.- Capelle, G.A., Sutton, D.G. ___Appl. Phys. Lett. 30, 407 (1977)
- 21.- Asmus, P.A., Jorgenson, J.W., Novotny, M. ___J. Chromatogr. 126, 317 (1976)
- 22.- Hornyak, I. ___Anal. Chim. Acta 80, 393 (1975)
- 23.- Bradley, A.B., Lare, R.N. ___J. Am. Chem. Soc. 98, 620 (1976)
- 24.- Fukuzawa, T., Ebara, N. ___Bull. Chem. Soc. Japan 45, 1324 (1972)
- 25.- Cundall, R.B., Griffiths, P.A. ___Trans. Faraday Soc. 61, 1968 (1965)
- 26.- El-Sayed, M.A. ___J. Chem. Phys. 39, 2391 (1963)

- 27.- Chen, R.F.---Anal. Biochem. 57, 593 (1974)
- 28.- Samelson, H. Lempicki, A.---J. Chem. Phys. 39, 110 (1963)
- 29.- Schurer, K., Polegaert, P.G.F., Wennekes, P.C.M.---J. Phys.
Ed. 9, 821 (1976)
- 30.- Shaver, L.A., Love, L.J., Cline, R.---Appl. Spectrosc. 29,
485 (1975)
- 31.- Mc Carthy, W.J., Parsons, M.L., Winefordner, J.W.---J. Chem.
Ed. 44, 136 (1967)
- 32.- Dubois, J.J., Van Hemert, R.L.---J. Chem. Phys. 40, 923
(1964)
- 33.- Fleming, G.R., Lewis, C., Porter, G.---Chem. Phys. Lett. 31,
33 (1975)
- 34.- Birch, D.J.S., Imhof, R.E.---Chem. Phys. Lett. 32, 56 (1975)
- 35.- Stein, G., Würzberg, E.---Chem. Phys. Lett. 29, 21 (1974)
- 36.- Aaron, J.J., Mousa, J.J., Winefordner, J.D.---Talanta 20,
279 (1973)
- 37.- Singh, S., Smith, R.G., Van Uitert, L.G.---Phys. Review 13,
10, 2556 (1974)
- 38.- Förster, Th.---Disc. Faraday Soc. 27, 7 (1959)
- 39.- Parker, C.A., Hatchard, C.G., Joyce, T.A.---Analyst 90, 1
(1965)
- 40.- Filipescu, N., Sager, W.F., Serafin, F.A.---J. Phys. Chem.
68, 3324 (1964)
- 41.- Sinha, S.P.---J. Inorg. Nucl. Chem. 28, 189 (1966)

- 42.- Halverson, F., Brinen, J.S., Leto, J.R.—J. Chem. Phys. 41,
157 (1964)
- 43.- Ohlman, R.C., Charles, R.G.—J. Chem. Phys. 40, 3131 (1964)
- 44.- Charles, R.G.—J. Inorg. Nucl. Chem. 26, 2195 (1964)
- 45.- Grasso, D., Fassone, S., Gandolfo, C., Buemi, G.—Tetrahed
ron 32, 2105 (1976)
- 46.- Stevens, B., Dubois, J.T.—Trans. Faraday Soc. 59, 2813
(1963)
- 47.- Van Deuren, B.L.—Chem. Reviews, 63, 305 (1963)
- 48.- Bowen, E.J., West, K.—J. Chem. Soc. London 4, 4394 (1955)
- 49.- Benson, R., Geacnilov, N.—J. Chem. Phys. 60, 3251 (1974)
- 50.- Velapoldi, R.A.—J. Res. Nat. Bur. Stand. Sect. A, 641, 76
(6) (1972)
- 51.- Landa, J., Kremen, J.C.—Anal. Chem. 46, 1694 (1974)
- 52.- Reisfeld, R., Honigham, A., Velapoldi, R.A.—J. Opt. Soc.
Am. 61, 1422 (1971)
- 53.- Lott, P.F., Hurtubise, R.J.—J. Chem. Ed. 51, A 358 (1974)
- 54.- Ohnesorg, W.E.—Anal. Chim. Acta 31, 484 (1964)
- 55.- Holland, J.F., Teets, R.E., Kelly, P.M., Timnick, A.—Anal.
Chem. 49, 706 (1977)
- 56.- Holland, J.F., Teets, R.E., Timnick, A.—Anal. Chem. 45,
145 (1973)
- 57.- Harrington, D.C., Malmstadt, H.V.—Anal. Chem 47, 271
(1975)

- 58.- Fassel, V.A., Heidel, R.H.—Anal. Chem. 26, 1134 (1954)
- 59.- Weissman, S.I.—J. Chem. Phys. 10, 214 (1942)
- 60.- The Coord. Chem. Rare Earth Metal Ions—Chem. Reviews 65,
1 (1965) Ref. N° 203, 375, 427, 468 y 566
- 61.- Idem—Ref. N° 221
- 62.- Brecher, C., Lempicki, A., Samelson, H.—J. Chem. Phys. 41,
279 (1964)
- 63.- Mc Carthy, W.J., Winefordner, J.W.—Anal. Chem. 36, 848
(1966)
- 64.- Crosby, G.A., Whan, R.E., Alire, T.—J. Chem. Phys. 34, 743
(1961)
- 65.- Crosby, G.A., Kasha, C.—Spectrochim. Acta 10, 377 (1958)
- 66.- Freeman, J.J., Crosby, G.A.—J. Phys. Chem. 67, 2717 (1963)
- 67.- Filipescu, N., Mc Avoy, N.—J. Inorg. Nucl. Chem. 28, 253
(1966)
- 68.- Charles, R.G., Ohlman, R.C.—Idem 27, 119 (1965)
- 69.- Charles, R.G., Riedel, E.P.—Idem 29, 715 (1967)
- 70.- Sager, W.F., Filipescu, N., Serafin, F.A.—J. Phys. Chem.
69, 1092 (1965)
- 71.- Mc Avoy, N., Filipescu, N., Serafin, F.A.—Idem 25, 461
(1964)
- 72.- Melenteva, E.V., Poluektov, N.S., Kononenko, L.I.—Zh. Anal.
Khim. 22, 187 (1967)

- 73.- Melenteva, E.V., Tishchenko, M.A., Poluektov, N.S.—Sovrem.
Metody Khim. Spektral. Anal. Mater. 207 (1967)
- 74.- Melenteva, E.V., Kononenko, L.I., Poluektov, N.S.—Idem 202
(1967)
- 75.- Belcher, R., Perry, R., Stephen, W.I.—Analyst 94, 26 (1969)
- 76.- Williams, D.E., Guyon, J.C.—Anal. Chem. 43, 139 (1971)
- 77.- Kononenko, L.J., Poluektov, N.S., Nikonova, A.—Zavodsk. Lab.
30, 779 (1964)
- 78.- Tishchenko, M.A., Poluektov, N.S.—Ukr. Khim. Zh. 32, 733
(1966)
- 79.- Kononenko, L.I., Poluektov, N.S.—Optika i Spektrosk. 20,
180 (1966)
- 80.- Poluektov, N.S., Kononenko, L.I., Vitkun, R.A.—Poluch.
Anal. Veshchestv. Osoboi Chist., Mater. Vses. Konf. Gorky
U.S.S.R. 217 (1963)
- 81.- Heller, A., Wassermann, E.—J. Chem. Phys. 42, 949 (1965)
- 82.- Sinha, S.P.—J. Inorg. Nucl. Chem. 27, 115 (1965)
- 83.- Melenteva, E.V., Kononenko, L.I., Poluektov, N.S.—Zh. Neorg.
Khim. 11, 369 (1966)
- 84.- Poluektov, N.S., Vitkun, R.A., Tishchenko, M.A., Kononenko L.
I.—Zh. Prikl. Spekt. 5, 625 (1966)
- 85.- Melenteva, E.V., Poluektov, N.S., Kononenko, L.I.—Zh. Anal.
Khim. 22, 187 (1967)
- 86.- Kononenko, L.I., Tishchenko, M.A., Vitkun, R.A., Poluektov,
N.S.—Zh. Neorg. Khim. 10, 2465 (1965)

- 87.- Kuznetzova, V.V., Sevchenko, A.N., Komenko, V.S. — Zh. Prikl. Spekr. 5, 480 (1966)
- 88.- Poluektov, N.S., Alakava, I.A., Tishchenko, M.A. — Zh. Anal. Khim. 25, 2351 (1970)
- 89.- Stanley, A., Kinneberg, R., Varga, J. — Anal. Chem. 38, 1362 (1966)
- 90.- Charles, R.G., Riedel, E.P. — J. Inorg. Nucl. Chem. 28, 527 (1966)
- 91.- Shigematsu, T., Matsui, M., Wake, R. — Anal. Chim. Acta 46, 101 (1969)
- 92.- Rohatgi, K.K., Sen Gupta, S.K. — Molecular Luminescence. Lim, E.C. Ed. Buyamin, N.Y. 1969 pág. 267
- 93.- Taketatsu, T., Yoshida, K. — Bull. Chem. Soc. Japan 45, 2921 (1972)
- 94.- Fukuzawa, T., Ebara, N. — Idem 45, 1324 (1972)
- 95.- Tanner, S.P., Thomas, D.L. — J. Am. Chem. Soc. 96, 706 (1974)
- 96.- Taketatsu, T., Carey, M.A., Banks, C.V. — Talanta 13, 1081 (1966)
- 97.- Alberti, G., Massucci, M.A. — Anal. Chim. Acta 35, 303 (1966)
- 98.- Idem — Gazz. Chim. Ital. 95, 997, 1006 y 1021 (1965)
- 99.- Idem — Anal. Chem. 38, 214 (1966)
- 100.- Komenko, V.S., Kuznetsova, V.V., Pekarskaya, L.A. — Zh. Prikl. Spekr. 5, 117 (1966)
- 101.- Tishchenko, M.A., Kononenko, L.I., Vitkun, R.A., Poluektov, N.S. — Ukr. Khim. Zh. 32, 508 (1966)

- 102.- Kononenko, L.I., Mishchenko, R.A., Poluektov, N.S.—J. Anal. Chem. U.S.S.R. Transl. 21, 1237 (1966)
- 103.- Kirillov, A.I., Lauer, R.S., Poluektov, N.S.—J. Anal. Chem. U.S.S.R. Transl. 22, 1123 (1967)
- 104.- Poluektov, N.S., Smirdova, N.I., Efryushina, N.P.—Zh. Anal. Khim. 25, 1902 (1970)
- 105.- Dagnall, R.M., Smith, R., West, T.S.—Analyst 92, 358 (1967)
- 106.- Fisher, R.P., Winefordner, J.D.—Anal. Chem. 43, 454 (1971)
- 107.- Poluektov, N.S., Kononenko, L.I.—Russ. J. Inorg. Chem. 6, 938 (1961)
- 108.- Kraus, K.A., Nelson, F.—Sesión 981 Vol VII p.126 Ginebra(1956)
- 109.- Sherry, H.S., Marinsky, J.A.—Inorg. Chem. 2, 957 (1963)
- 110.- Idem—3, 330 (1964)
- 111.- L'Ions Minéraux Condensés. Souchay, P. Ed. Masson & Cie Paris (1968)
- 112.- Inorganic Chemistry of Qualitative Analysis. Clifford, A.F. Prentice Hall, N.Y. (1964)
- 113.- Bandyopadhyay, B.N., Harriman, A.—J. Chem. Soc. Far. Trans. I 4, 663 (1977)
- 114.- Van Uitert, L.G., Soden, R.R.—J. Chem. Phys. 36, 1289 (1962)
- 115.- Gallagher, P.K., Heller, A., Wassermann, E.—J. Chem. Phys. 41, 3921 (1964)
- 116.- Peterson, G.E., Bridenbaugh, P.N.—J. Opt. Soc. Am. 53, 1129 (1963)