

2 Ej. No. 9



Universidad Nacional Autónoma de México

FACULTAD DE QUIMICA

ANALISIS DE SILICATOS POR
INTERCAMBIO IONICO.

T E S I S

Que para obtener el Título de
Q U I M I C O
P r e s e n t a

MARIA PATRICIA GIRON GARCIA

1984



Universidad Nacional
Autónoma de México



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

I N D I C E

	Página
I INTRODUCCION.	1
II GENERALIDADES	5
II.1 ASPECTOS GENERALES SOBRE LOS INTERCAMBIADORES DE IONES.	5
II.2 EQUILIBRIO DE INTERCAMBIO IONICO	7
II.3 DETERMINACION DE COEFICIENTES DE DISTRIBUCION.	9
II.4 FACTOR DE SEPARACION, SELECTIVIDAD Y CONSTANTES DE INTERCAMBIO	11
II.5 CARACTERISTICAS DE LAS RESINAS DE INTERCAMBIO IONICO.	17
II.6 COLUMNA DE INTERCAMBIO IONICO.	20
II.7 TECNICAS CROMATOGRAFICAS. DIFERENTES TIPOS DE CROMATOGRAMAS.	21
II.8 SEPARACIONES POR ELUCION	25
III DESARROLLO EXPERIMENTAL	27
III.1 METODO PARA LA SEPARACION SISTEMATICA DE SILI- CATOS POR INTERCAMBIO IONICO.	27
III.2 PREPARACION DE LA MUESTRA	27
III.3 PREPARACION DE LA RESINA.	28
III.4 SEPARACION POR INTERCAMBIO IONICO	28
IV RESULTADOS.	30
V CONCLUSIONES.	32
VI BIBLIOGRAFIA.	35

I.- INTRODUCCION

Desde tiempos primitivos, el hombre ha especulado sobre el origen y composición de la tierra y la gran variedad de rocas y minerales de que está compuesta. Para muchos de los eminentes químicos de los siglos XVIII y XIX, los minerales no caracterizados proporcionaron el reto que condujo a la identificación y subsecuente aislamiento de los elementos faltantes de la tabla periódica. A fines del siglo XIX, Berzelius, Lothar Meyer, Lawrence Smith y otros establecieron los fundamentos del esquema clásico de análisis de silicatos como lo conocemos ahora y a fines del siglo, fueron propuestos y evaluados métodos para la determinación de todos los elementos presentes en cantidades mayores. Por 1920, cuando Washington editó la tercera edición de su libro "Manual del análisis químico de rocas" e Hillebrand "El análisis de silicatos y carbonatos" se difundió el interés en análisis de silicatos para aquellos elementos solamente presentes en cantidades menores. Bario, zirconio, azufre y cloro (elementos que pueden ser determinados gravimétricamente por procedimientos bien establecidos) fueron pronto adicionados a la lista de componentes mayores requeridos para un "análisis completo". Elementos tales como titanio, vanadio y cromo fueron reconocidos como componentes esenciales de ciertos silicatos y fueron planeados nuevos procedimientos para su determinación.

La mayor parte de los antiguos esquemas de análisis de silicatos sufren de algunas desventajas; algunos de los procedimientos fueron erróneos analíticamente, algunos requieren de servicios de un analista excepcionalmente hábil y la mayoría

si no todos, fueron también inflexibles para ser aplicados a un amplio rango de rocas sin modificación.

Una de las más serias críticas del esquema clásico para el análisis de silicatos es que, cualquier error en la determinación de algunos de los constituyentes (fierro, titanio o fósforo, por ejemplo) es reflejado en un error similar en el contenido de aluminio que es obtenido siempre por diferencia.

El objetivo de la presentación de este trabajo es separar los constituyentes de un silicato, obteniéndolos individualmente y determinándolos posteriormente por algún método apropiado, eliminando de esta forma el posible error que se pudiera tener utilizando el esquema clásico.

La finalidad de todo proceso de separación es aislar, al estado puro los constituyentes de una mezcla a fin de recuperarlos en recipientes distintos.

Sean dos sustancias A y B presentes en una fase homogénea; para separarlas, deberá ser agregada o creada una segunda fase, de tal forma que las sustancias A y B se repartan entre las dos fases así puestas en contacto. La separación sólo será posible si las dos sustancias no presentan el mismo comportamiento y si, al menos una de ellas, presenta preferencia por una de las fases consideradas, como es el caso de las separaciones por intercambio iónico.

Existen varias formas de visualizar el proceso de separación por intercambio iónico, una de ellas es esperar a que se establezca el equilibrio de reparto entre las dos fases y la separación se hará efectiva si finalmente la sustancia A se en-

cuentra en una fase y la sustancia B en la otra. Sólo resta entonces separar mecánicamente las dos fases para obtener las dos sustancias en dos recipientes diferentes.

Otra forma, es considerar que las dos fases están en movimiento, una con respecto a la otra y en ningún punto del sistema se alcanza el equilibrio de reparto. Durante el transcurso del desplazamiento relativo de las dos fases, las dos sustancias A y B se desplazan y la separación se logra si, después de un cierto tiempo A y B se encuentran en dos fracciones distintas y separables de una de las dos fases. Este es el principio de las llamadas "técnicas de separación por equilibrios selectivos" y a las cuales pertenece el intercambio iónico.

Los fenómenos en los que participan las sustancias que se desea separar, ponen en juego energías que según las características de estas especies (carga, momento dipolar, tamaño, estructura, propiedades químicas, estado de solvatación, etc.) pueden ser diferentes; cuanto mayores sean las diferencias entre estas energías, mayor selectividad presentará el método.

El número de métodos de separación del que actualmente se dispone es bastante limitado y sucede a menudo que no existe ningún método lo bastante selectivo para separar dos especies dadas A y B. Por el contrario, las reacciones químicas en fase homogénea que puedan experimentar estas sustancias son numerosas y no es raro que, entre todas estas reacciones se pueda encontrar una o varias que sean muy selectivas. En este caso se podrá realizar una separación satisfactoria eligiendo un sistema tal que permita provocar una reacción química en una u otra de las fases del sistema.

Esta combinación de equilibrios de reparto entre dos fases y la producción de reacciones selectivas en una de ellas amplía considerablemente el campo de aplicación de las técnicas de separación.

El intercambio iónico es uno de los principales métodos de separación en análisis mineral que permite alcanzar una alta selectividad gracias a su combinación con las reacciones químicas.

II.- GENERALIDADES

II.1 ASPECTOS GENERALES SOBRE LOS INTERCAMBIADORES DE IONES

Los intercambiadores de iones son compuestos insolubles en agua, que tienen grupos ionizables capaces de intercambiar iones de estos grupos con otros iones de carga similar, que se hallan en el medio. La matriz del cambiador, que debe ser un material inerte, puede ser inorgánico como una zeolita natural, u orgánico como una resina de poliestireno ramificada; este último tipo es el más importante para fines analíticos.

Un intercambiador iónico es un retículo poroso de tres dimensiones, en el que los grupos iónicos se distribuyen por la superficie y por entre los poros.

Las resinas pueden ser usadas para remover iones interferentes en análisis gravimétrico y también para separaciones secuenciales específicas de elementos, por el uso de soluciones de eluyentes de variada composición. Un gran número de resinas específicas han sido desarrolladas; son divididas en dos grupos principales: los intercambiadores catiónicos y aniónicos; existe también otro grupo no menos importante al que pertenecen las formadoras de quelatos, en la tabla 1 se muestra una lista de las resinas de intercambio iónico disponibles comercialmente:

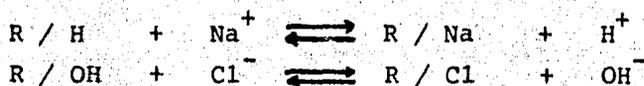
TABLA 1.- Resinas de intercambio iónico comercialmente disponibles.

Tipo de intercambio-- dor.	Naturaleza química	Forma	Grupo Funcional	Designaciones comerciales	
Catión	Poliestireno sulfonado, ácido fuerte	Esferillas	SO ₃ H	Amberlita IR-120, Dowex-50, Duolita C-20 Permutita Q, Zerolita 225	
	Fenólico sulfonado, ácido fuerte	Gel	SO ₃ H Fenólico	Duolita C-3, Zerolita 215, Zeocarb 315, Amberlita IR-100 y IR-105, Nalcite HCR	
	Acido poliacrílico, ácido débil	Esferillas	COOH	Amberlita IRC-50, XE-64 y XE-89; Permutita H-70, Duolita CS-101, Zerolita 226	
	Poliestireno fosfato	Esferillas	PO ₃ H ₂	Duolita C-63, Nalcita X-219	
Anión	Amonio cuaternario, tipo 1	Esferillas	CH ₂ NR ₃ OH	Amberlita IRA-400, Dowex-1 Duolita A-42, De-Acidita FF, Zerolita FF, Permutita S-1, Nalcita SBR	
	Amonio cuaternario, tipo 2 base fuerte, pero más débil que tipo 1	Esferillas	CH ₂ NR ₂ OH / CH ₂ CH ₂ OH	Amberlita IRA-410, Dowex-2, Duolita 1-40, Permutita S-2 Nalcita SAR	
	Epoxipoliamina, base intermedia	Gel	R ₃ N y CH ₂ NR ₂ OH C ₂ H ₄ OH	Duolita A-30	
	Piridinio base fuerte	Gel	Permutita SK	
	Amina primaria, secundaria y terciaria, base débil	Gel y Esferillas	CH ₂ NH ₂ , etc.	Amberlita IR-4B, IR-45; Dowex-3; Duolita A-7, A-14; Zerolita G; Nalcita WBR	
	Formadora de quelatos	Acido iminodiacético	Esferillas	CH ₂ N-(CH ₂ COOH) ₂	Dowex A-1

FABRICANTES: Dowex, Dow Chemical Co., Midland, Michigan; Amberlita, Rohm y Haas Co., Philadelphia; Duolita, Chemical Process Co., Redwood City, California; Permutita y De acidite, Pfaudler-Permutit Co., New York; Nalcite, Nalco Chemical Co., Chicago; Zerolit y Zeocarbo, Permutit Company Ltd., London.

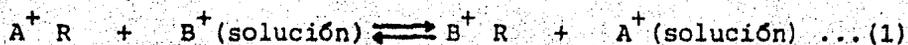
Muchas de estas resinas se pueden obtener en forma purificada de la Bio-Rad Corporation, Richmond, California.

Los intercambiadores catiónicos son compuestos orgánicos de alto peso molecular. Ellos contienen grupos: ácido sulfónico ($-\text{SO}_3\text{H}$), carboxilo ($-\text{COOH}$), o fenólico ($-\text{OH}$) unidos a resinas o hidrocarburos. Los intercambiadores aniónicos son también resinas o sustancias inorgánicas con grupos: amina básica ($-\text{NH}_2$), o amonio cuaternario ($=\text{N}-\text{OH}$). Los grupos activos de los intercambiadores catiónicos reaccionan con iones por intercambio de sus hidrógenos por cationes. En intercambiadores aniónicos, los grupos básicos ^-OH son reemplazados por aniones. Si llamamos a la resina de intercambio iónico R, ejemplos de ambas reacciones pueden escribirse:



II.2.- EQUILIBRIO DE INTERCAMBIO IONICO

El intercambio iónico es esencialmente un proceso reversible; el intercambio de dos cationes A^+ y B^+ entre una solución y una resina, se puede representar así:



en donde R es la resina intercambiadora de iones y el equilibrio se puede desplazar en cualquier dirección, mediante la adición de

un exceso de cualquier catión.

Cuando los iones intercambiadores tienen carga diferente, se manifiesta un efecto importante, por ejemplo, el equilibrio es desplazado a la derecha en soluciones diluidas y a la izquierda en soluciones concentradas.

Aplicando la ley de Acción de Masas a la ecuación (1), se obtiene la siguiente expresión:

$$K_A^B = \frac{[B^+]_r [A^+]_s}{[A^+]_r [B^+]_s} \dots (2)$$

que es una constante de concentración, a esta constante se denomina a menudo coeficiente de selectividad o constante de equilibrio.

Si se precisa una constante termodinámica rigurosamente válida es necesario introducir los coeficientes de actividad:

$$K_{oA}^B = \frac{a_{B^+}_r \cdot a_{A^+}_s}{a_{A^+}_r \cdot a_{B^+}_s} \dots (3)$$

$a_{A^+}_r$, $a_{B^+}_r$ representan las actividades de los iones en la resina

$a_{A^+}_s$, $a_{B^+}_s$ representan las actividades de los iones en solución

K_{oA}^B es la constante termodinámica que no depende más que de la temperatura.

La constante útil es la constante aparente que se expresa en función de las concentraciones (en meq. por g. de resina seca en la resina, en meq. por ml. en la solución). Esta constante depende de los coeficientes de actividad de los iones en la solución (fuerza iónica) y en la resina (composición iónica de la resina).

II.3.- DETERMINACION DE COEFICIENTES DE DISTRIBUCION

Es interesante estudiar experimentalmente la variación de la concentración de un ion en una resina de intercambio iónico (C_r), en función de la concentración de este ión en solución (C_s). Para realizar este estudio se procede de la siguiente manera:

Se coloca en una columna una masa de resina en forma A, se hace circular por esta columna una solución conteniendo un ion B (intercambiable con A), a la concentración C_s y el ion A a la concentración C_o ; se hace pasar esta solución, hasta que la solución efluente (que sale de la columna) tenga la misma composición que la solución eluyente (que entra en la columna). Cuando se alcanza el equilibrio:

$$\begin{aligned} [B]_s &= C_s & [A]_s &= C_o \\ [B]_r &= C_r & [A]_r &= C_e - C_r \end{aligned}$$

La relación $\frac{C_r}{C_s} = \frac{\text{concentración del ion B en la resina}}{\text{concentración del ion B en la solución}} = D_B \dots (4)$

representa el coeficiente de reparto o coeficiente de distribución del elemento B en la resina a C_o dada.

C_s es conocida, para determinar C_r hace falta, después de haber lavado la resina hacer salir el ion B de ésta para poder valorarlo.

Se puede efectuar este experimento a una concentración C_o de A impuesta para varias concentraciones C_s de B en solución. En cada uno de los casos se determina C_r y C_s y se estudia la variación de la función $C_r = f(C_s)$ a C_o dada.

El coeficiente de reparto $D = C_r / C_s$ es el valor de la pendiente de la recta que une el origen y el punto representativo

del equilibrio.

El coeficiente de distribución no proporciona por sí mismo ninguna información acerca de la proporción de un metal absorbido o no por una resina de intercambio iónico. Para determinar esta proporción debe también tenerse en cuenta la cantidad de resina (g, en gramos) y el volumen de la solución (V, en mililitros), de la ecuación (4) se deduce que:

$$\frac{\text{cantidad de metal en la resina}}{\text{cantidad de metal en solución}} = \frac{[M]_r g}{[M] V} = \frac{Dg}{V} \quad \dots (5)$$

Si la resina está cargada inicialmente con iones A, el coeficiente de distribución está relacionado con la constante de equilibrio definida en la ecuación (2) de la siguiente forma:

$$D = K_A^B \frac{[A]_r}{[A]_s} = K_A^B \frac{C_E - C_r}{C_0} \quad \dots (6)$$

Cuando C_s es pequeño, pocos iones B penetran en la resina (C_r es pequeño) y D tiende hacia un valor límite D_0 .

$$D_0 = K_A^B \frac{C_E}{C_0} \quad \dots (7)$$

Este valor límite se llama coeficiente de reparto límite en las condiciones operatorias dadas. Está representado por el valor de la tangente en el origen de la curva $C_r = f(C_s)$

El coeficiente límite de reparto de un elemento B por una resina dada es una función de la concentración C_0 del ion que se intercambia con B.

Las determinaciones de D_0 y el establecimiento del diagrama $D_0 = f(C_0)$ para varios elementos permite comparar las condiciones de reparto de esos elementos en una resina determinada y encontrar así las condiciones de fijación (D_0 grande) o recuperación de un elemento dado (D_0 pequeño).

II.4.- FACTOR DE SEPARACION, SELECTIVIDAD Y CONSTANTES DE INTERCAMBIO.

Cuando se trata de separar dos cationes, la relación de sus coeficientes de distribución tiene una especial importancia y la posibilidad de lograr una buena separación de los dos iones, por ejemplo M_I y M_{II} se expresa a menudo mediante un factor de separación S , igual a la relación de los coeficientes de distribución referidos a un ion estandar:

$$S = D_I^M / D_{II}^M \dots (8)$$

El factor de separación indica la posibilidad teórica de efectuar una separación, una separación conveniente presupone coeficientes de distribución de órdenes de magnitud apropiada.

La capacidad de un ion para reemplazar a otro presenta una gran dependencia con su radio. La mayoría de las resinas de intercambio iónico retienen preferentemente iones de radio pequeño en el estado solvatado. El ion litio que está muy solvatado y tiene, por tanto un radio grande, es normalmente el catión más débilmente absorbido y se utiliza a veces como referencia cuando se comparan las propiedades de intercambio de varios iones.

Además de la carga y tamaño de los iones, existen otros factores que afectan a la selectividad de intercambio. La naturaleza de la resina es muy importante. Las resinas intercambiadoras de cationes del tipo sulfónico corriente difieren de las del tipo carboxílico especialmente en su comportamiento hacia el ion hidrógeno. Las resinas con grupos sulfónicos son intercambiadoras de cationes del tipo ácido fuerte, mientras que las que tienen grupos carboxílicos son del tipo ácido débil y exhiben por tanto una elevada afinidad por los iones hidrógeno. Análogamente, los

intercambiadores aniónicos fuertemente básicos que contienen grupos amonio cuaternario difieren de los que tienen grupos débilmente básicos.

Recientemente, se han utilizado también agentes quelantes, que forman complejos metálicos muy estables, para preparar resinas intercambiadoras. De esta forma se han obtenido intercambiadores de elevada selectividad, y puede esperarse que las resinas quelantes resulten muy adecuadas para efectuar diversas separaciones.

Las resinas aniónicas saturadas con algún anión fuertemente complejante, por ejemplo aniones citrato o EDTA, poseen propiedades de intercambio semejantes. Una resina de este tipo actuará casi como un intercambiador de cationes con un alto grado de selectividad y muchos métodos interesantes de separación se basan en este hecho.

El grado de entrecruzamiento de una resina afecta también a su selectividad. Las resinas con alto grado de entrecruzamiento tienen una alta selectividad.

En la tabla 2 se presenta una relación de constantes de intercambio para resinas del tipo Dowex 50 con tres grados de entrecruzamiento.

Las constantes de la tabla se refieren a intercambio con la resina que ha sido cargada con iones hidrógeno, ya que como estado estándar del intercambiador se toma una resina cargada con iones hidrógeno. Además, el intercambio con iones hidrógeno es un proceso muy corriente. Con objeto de facilitar la combinación de las constantes, los valores se expresan de tal forma que las concentraciones de iones univalentes no están elevadas a una

potencia superior a la unidad. Por ejemplo, el equilibrio del intercambio entre iones calcio e hidrógeno se expresa por definido por:

$$K_H^{Ca} = \frac{[Ca]^{1/2} r [H]}{[Ca]^{1/2} [H] r}$$

Los valores de la tabla 2 se refieren a 1 g de la resina cargada (es decir, equilibrada) con hidrógeno, se han obtenido a partir de los valores de Bonner (transformando $K_{Li}^{M^{1/n}}$ en $K_H^{M^{1/n}}$) de la siguiente forma:

- a) Las constantes $K_H^{M^{1/2}}$ válidas para el intercambio de iones divalentes se multiplicaron por $C^{-1/2}$
- b) Las constantes $K_H^{M^{1/3}}$ válidas para el intercambio de iones tri-valentes se multiplicaron por $C^{-2/3}$

Las constantes K_H^M relativas al intercambio de iones monovalentes independientes de la unidad de concentración utilizada.

Tabla 2.- Constantes de intercambio $K_H^{M, 1/n}$ para algunos iones metálicos absorbidos por resinas Dowex 50 con diferentes grados de entrecruzamiento, expresados como porcentajes de divinilbenzeno (DVB)*

	4% DVB	8% DVB	16% DVB
Iones monovalentes			
Li	0,76	0,79	0,68
H	1,00	1,00	1,00
Na	1,20	1,56	1,61
NH ₄	1,44	2,01	2,27
K	1,72	2,28	3,06
Rb	1,86	2,49	3,14
Cs	2,02	2,56	3,17
Ag	3,58	6,70	15,6
Tl	5,08	9,76	19,4
Iones divalentes			
UO ₂	0,79	0,85	1,05
Mg	0,99	1,15	1,10
Zn	1,05	1,21	1,18
Co	1,08	1,31	1,19
Cu	1,10	1,35	1,40
Cd	1,13	1,36	1,55
Ni	1,16	1,37	1,27
Be	1,15	1,39	1,95
Mn	1,15	1,43	1,54
Ca	1,39	1,80	2,28
Sr	1,57	2,27	3,16
Pb	2,20	3,46	5,65
Ba	2,50	4,02	6,52
Iones trivalentes			
Cr	2,50	2,0	2,50
Ce	1,90	2,80	4,10
La	1,90	2,80	4,10

*Los valores se basan en los datos de Bonner¹⁶

Las capacidades de las resinas secas con un 4, 8 y 16% de entrecruzamiento utilizadas por Bonner, fueron de 5.13, 5.10 y 4.72 meq/g, respectivamente. Con las constantes de la tabla 2 surge ahora la posibilidad de calcular concentraciones satisfactoriamente, aunque no pueden obtenerse valores muy exactos, estos serán en la mayoría de los casos, suficientemente precisos para nuestro propósito, ya que se utilizan en cálculos relativos a reacciones de intercambio influidas por equilibrio de complejamiento en los que, por regla general, basta con conocer el orden de magnitud del coeficiente de distribución. Las constantes se aplican de forma predominante a equilibrios alcanzados para cargas bajas de iones absorbidos y se utilizan con un decimal como máximo.

En el caso de intercambiadores aniónicos serían útiles constantes similares, pero en la bibliografía sólo se encuentran unos pocos valores numéricos. Para ilustrar al menos los órdenes de magnitud, en la tabla 3 se recogen algunas constantes K_{C1}^A para algunos intercambiadores aniónicos. Las constantes de concentración se determinan a varias cargas absorbidas en la resina y, aunque aquellas son aproximadas, facilitarán las condiciones experimentales para varias separaciones.

De esta forma es posible calcular los coeficientes de distribución de algunos elementos, mediante el uso de la ecuación (6) y la tabla 2.

Estos valores pueden compararse con los datos experimentales obtenidos por Strelow, quien en circunstancias similares, aunque no idénticas obtiene valores aproximadamente iguales, tabla 4.

En la bibliografía se afirma a veces que las constantes de intercambio tienen un empleo limitado en la predicción del comportamiento de intercambio de diversos iones y que los coeficientes de distribución determinados experimentalmente son más útiles. Sin embargo, como se expuso anteriormente, los coeficientes de distribución pueden calcularse a partir de constantes de intercambio y si bastan valores aproximados de los coeficientes de distribución como ocurre cuando hay reacciones de complejamiento, que participan en el equilibrio, parece, en general, superfluo realizar series de experimentos para determinar coeficientes de distribución.

TABLA 3.- Constantes de concentración de intercambio para algunos aniones

Anión A	Dowex 1 K_{Cl}^A (ref)	Dowex 2 K_{Cl}^A (ref)
Cl^-	1.00	1.00
F^-	0.09	0.13
OH^-	0.09	0.10
		0.65
		0.69
		0.66
NH_2COO^-	0.10	0.10
CH_3COO^-	0.17	0.18
		0.17
		0.37
$HCOO^-$	0.22	0.22
IO_3^-		0.21
NO_2^-	1.2	1.30
CN^-	1.6	1.30
Br^-	2.8	2.3
NO_3^-	3.8	3.3
		3.3
		2.2
I^-	8.7	7.3
SO_4^{2-}		2.55

TABLA 4.- Coeficientes de distribución a diferentes normalidades de ácido clorhídrico*

Cation	0.1	0.2	0.5	1.0	4.0
Al ⁺³	8200	1900	318	60.8	2.8
Ca ⁺²	3200	790	151	42.29	5.0
Fe ⁺³	9000	3400	225	35.45	2.0
Mg ⁺²	1720	530	88	20.99	3.5
Mn ⁺²	2230	610	84	20.17	2.5
Fe ⁺²	1820	370	66	19.77	1.8
K ⁺	106	64	29	13.87	...
Ti ⁺⁴	10 ⁴	297	39	11.86	1.7
Na ⁺	52	28.3	12	5.59	...

*estos coeficientes de distribución fueron determinados por Strelow⁷, quien empleó la resina de intercambio catiónico AG 50W-X8 fuertemente ácida.

11.5 CARACTERISTICAS DE LAS RESINAS DE INTERCAMBIO IONICO

Unidad de masa: 1 gramo de resina en un estado de humedad determinado y en una forma iónica dada. Se elige en general, como estado de referencia la resina seca a 110°C y en forma H⁺ para las resinas de intercambio catiónico o en forma Cl⁻ para las resinas de intercambio aniónico.

Grado de reticulación.- Simbolizado por Xn, indica el porcentaje de divinilbenceno añadido al poliestireno durante la fabricación de la resina, n varía entre 1 y 32 para las resinas comerciales. Las resinas más utilizadas tienen un grado de reticulación medio (X8).

Granulometría.- Se calibran y clasifican en lotes, tamizando los granos. Las dimensiones medias de los granos de un lote determinado están comprendidas entre las dimensiones de las mallas de dos tamices que sirvieron para aislar el lote. Se caracteriza este lote indicando el número de mallas o de hilos por unidad de superficie de esos dos tamices, expresado en mallas.

En la industria, las granulometrías que se utilizan corrientemente son grandes (2-30 mallas, por ejemplo). En el laboratorio se utilizan granulometrías de 50-100 mallas o 100-200 en Cromatografía de Intercambio Iónico clásica o granulometrías mucho más finas (400 mallas), incluso granos más pequeños que 10 micrones de diámetro en Cromatografía de Intercambio Iónico a presión.

Capacidad de intercambio.- Define el número de grupos funcionales por unidad de masa. Esta capacidad depende de la naturaleza de la resina y varía de 2 a 10 meq/g en el caso de las resinas clásicas.

PROPIEDADES QUIMICAS: Las resinas con grupos funcionales ácidos son intercambiadoras de cationes. Pueden ser ácido fuerte (resinas sulfonato) o ácido débil (resinas carboxilato, aminodiacetato, etc). Estas últimas tienen propiedades complejantes.

Las resinas con grupos funcionales básicos son intercambiadoras de aniones. Son base fuerte (resina amonio cuaternario) o base débil (resina amina secundaria o terciaria).

En fin, una misma resina puede contener varios grupos funcionales de naturaleza diferente, tal es el caso de las resinas polifuncionales.

Se han descrito principalmente las características de las RESINAS CLASICAS MICRORETICULARES, con estructura de gel, que encierran microporos de dimensiones próximas a algunas decenas de Angströms. Existen otros tipos de resinas de Intercambio Iónico:

RESINAS MACRORETICULARES O MACROPOROSAS.- Poseen en su estructura canales de dimensiones importantes que permiten el acceso a los grupos funcionales de especies que no podrían penetrar en las resinas microporosas. Las resinas macroporosas se utilizan en medio no acuoso.

RESINAS PELICULARES.- En las resinas micro o macroporosas, la velocidad de intercambio está limitada por la difusión de las especies en el interior de los granos. Se aumenta esta velocidad de difusión, reduciendo el recorrido de las especies, ya sea disminuyendo el diámetro de los granos de la resina, o bien depositando una capa superficial de resina de intercambio iónico (1 a 2 m) sobre bolas de vidrio (diámetro de 30 a 80 μ m); de esta forma se obtienen las llamadas resinas peliculares.

Las resinas peliculares tienen una capacidad de intercambio de 200 a 1,000 veces más pequeña que la de las resinas clásicas, pero presentan varias ventajas: resistencia a la presión, llenado más simple de la columna y rápida regeneración.

II.6 COLUMNA DE INTERCAMBIO IÓNICO.

La figura 1 muestra una típica columna simple de intercambio iónico. La columna en sí, A se llena aproximadamente en sus 3/4 partes con resina que se sostiene sobre un obturador de fibra de vidrio o un disco de vidrio filtrante, soldado a la superficie interna del tubo. El tubo de salida B puede ser rígido, de vidrio, o flexible de polietileno o goma con un tubo doblado en el extremo. El sistema de entrada C se emplea para controlar la velocidad de flujo.

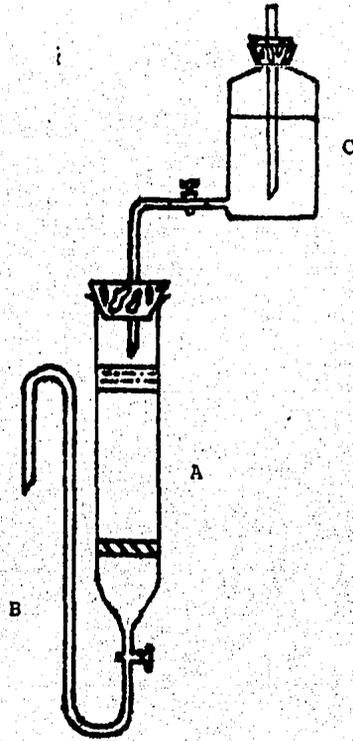


FIGURA 1. Columna simple de intercambio iónico.

Es importante no llenar la columna completamente y dejar espacio libre para el hinchamiento y contracción de la resina.

La llave en la base se emplea para controlar la velocidad de flujo; el tubo de salida B puede ser rígido, de vidrio, o flexible de polietileno o goma con un tubo doblado en el extremo. Es preferible un sistema de este tipo a un simple tubo de

salida en la base de la columna, ya que el nivel del extremo del tubo puede ponerse más alto que el de la capa superior de la resina; así se evita que quede seca accidentalmente y se formen burbujas de aire entre los gránulos de la resina. Es fundamental, mantener la resina libre de aire para obtener un flujo uniforme y asegurarse que el espacio vacío, debajo del disco esté completamente lleno de líquido; de esta forma la velocidad de flujo será máxima. Esto se consigue al llenar la columna vacía desde el fondo y al añadir la resina lentamente al tubo lleno de agua. C representa un dispositivo de llenado simple; comoquiera que una elución cromatográfica típica puede durar varias horas, es muy importante que la columna se pueda dejar sola sin ningún inconveniente.

II.7 TECNICAS CROMATOGRAFICAS. DIFERENTES TIPOS DE CROMATOGRAMAS

Supongamos que una especie iónica A, presente en cantidad q_0 , se fija en la parte superior de una columna, llena de un intercambiador iónico saturado, con una especie iónica I y que se introduzca después en la columna una solución de un ion D que sirva para desarrollar. Si se analiza la solución efluente se pueden obtener varios tipos de cromatogramas, que difieren según:

- i) La cantidad de la especie A introducida.
- ii) Las afinidades relativas de I, A y D por el intercambiador.

Entre todos los casos posibles, dos son particularmente interesantes:

- 1) La cantidad q_0 es grande, es decir el ion A es capaz de saturar una fracción importante de la columna y el orden de afinidad de los tres iones I, A y D es: $I \ll A \ll D$

El cromatograma obtenido es entonces un cromatograma de bandas. El ion A aparece en el efluente en forma de una solución concentrada, de la que una fracción es una solución pura de A.

En este caso el desarrollo se llama desplazamiento.

2) La cantidad q_0 es pequeña, es decir representa por ejemplo menos de 1% de la capacidad de intercambio total de la columna y el ion D es idéntico al ion I.

El cromatograma obtenido es entonces un cromatograma de picos. El ion A aparece en el efluente en forma de una solución de A diluida en I.

En este caso el desarrollo se llama elución.

Desplazamiento

Si dos iones A y B por separar verifican la condición de desplazamiento, es decir si $I \langle A \langle B \langle D$ la banda de una mezcla A + B, fijada en la parte superior de la columna de resina en forma I y desarrollada por una solución de D, va a emigrar a lo largo de la columna y a experimentar un cambio de composición debido a la diferencia de afinidad de los iones A y B por la resina. El ion que se fija más se concentra en la cola de la banda y el ion menos fijado en la cabeza.

Si la columna es suficientemente larga, se alcanza un régimen estacionario y se obtiene el cromatograma representado en la figura 2.

Si la banda de la mezcla ocupa inicialmente una longitud l_0 en la columna, la condición que debe verificar la longitud total de la columna para que se alcance el régimen estacionario es:

$$\frac{l}{l_0} = \frac{K_A^B}{K_A^B - 1}$$

en donde K_A^B es la constante de intercambio de los iones A y B.

Realizando las operaciones en medio complejante se aumenta las diferencias de afinidades aparentes de las especies y se realiza la separación más fácilmente.

El desplazamiento puede tener aplicaciones analíticas, si se visualizan en la columna las bandas separadas gracias a las coloraciones de los iones o de los complejos. La medida de la altura de la banda constituye entonces una medida de la cantidad de la especie correspondiente presente en la mezcla.

Elución

Si se fija una pequeña cantidad q_0 de una sustancia A en la parte superior de una columna (con una masa m de resina y volumen intersticial V_i) y se desarrolla con una solución en la que el coeficiente de reparto de A es D_A , se obtiene el cromatograma representado en la figura 3.

FIGURA 2

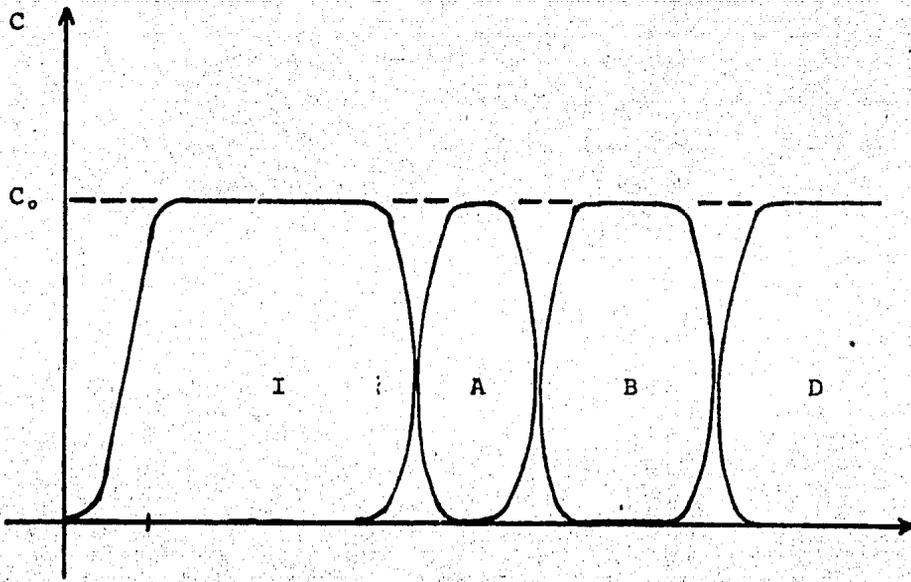
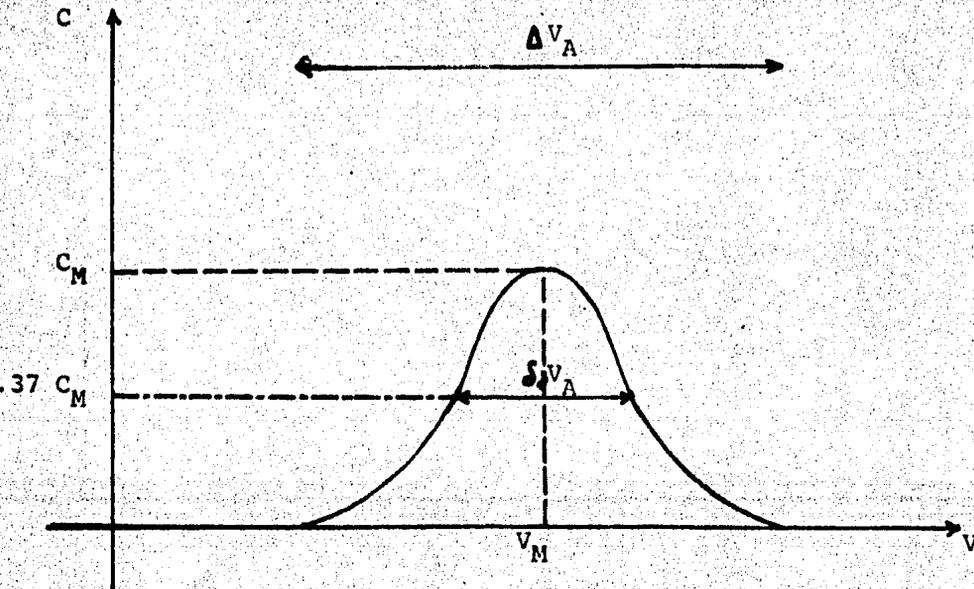


FIGURA 3



La teoría de los platos ha demostrado que tal columna daría resultados comparables a los que se obtendrían con una columna ficticia, constituida por platos de resina superpuestos y en la que la solución pasaría de forma discontinua de un plato a otro con un tiempo de pausa después de cada transferencia que permita que los equilibrios de reparto se establezcan.

En consecuencia una columna real es equivalente a una columna ficticia de N platos.

El funcionamiento de la columna está caracterizado por la altura h equivalente a un plato teórico:

$$h = \frac{L}{N}$$

donde L es la longitud total de la columna.

La teoría de los platos ha permitido demostrar que las características del pico de elución verifican las relaciones:

$$V_M = V_i + m D$$

$$C_M = \frac{q_0}{V_M} \sqrt{\frac{N}{2\pi}}$$

(δ_V anchura del pico a la concentración $C = 0.37 C_M$)

$$\delta_V = \sqrt{\frac{8}{N}} V_M$$

(ΔV volúmen de la solución conteniendo 99.9% de la sustancia eluida)

$$\Delta V = 8 \frac{V_M}{\sqrt{N}}$$

La posición del pico (V_M) no depende mas que de factores termodinámicos.

La forma del pico ($C_M, \delta_V, \Delta V$) depende además de factores cinéticos.

Cuanto más rápidamente se establezcan los equilibrios, la altura del plato es pequeña (N grande) y el pico es más estrecho y alto.

La altura equivalente a un plato teórico depende principalmente del diámetro de los granos de resina, dg y de la velocidad, v del eluyente en la columna. Aparece como la suma de tres términos:

$$h = \alpha dg + \beta \frac{D_s}{v} + \frac{\gamma}{D_r} dg^2 \frac{\epsilon D}{(1 + \epsilon D)} v$$

donde D_s y D_r son los coeficientes de difusión de la sustancia eluida en la solución y en la resina respectivamente y α, β, γ y ϵ son los coeficientes estructurales que dependen de la geometría y del llenado de la columna.

II.8 SEPARACIONES POR ELUCION

La separación de dos sustancias A y B se puede realizar por elución selectiva o por elución progresiva.

1.- ELUCION SELECTIVA:

Si los coeficientes de reparto D_A y D_B verifican las condiciones:

$$D_A \left\langle 1 \quad D_B \right\rangle 10$$

se puede eluir A muy rápidamente sin eluir B.

Para eluir B selectivamente después, basta con encontrar un nuevo eluyente de tal forma que:

$$D_B \left\langle 1$$

2.- ELUCION PROGRESIVA:

Si los coeficientes de reparto de A y B difieren poco, se realiza la separación con un solo eluyente. Los picos de A y

B aparecen uno después del otro. Estarán separados (al 1%) si el número de platos de la columna es superior a un valor N_0 de tal forma que:

$$N_0 = 16 \left(\frac{\frac{D_B}{D_A} + 1 + \frac{2vi}{mD_A}}{\frac{D_B}{D_A} - 1} \right)^2$$

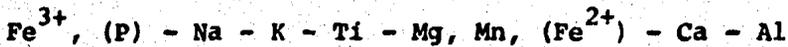
La separación será mejor cuando más fina sea la granulometría, la velocidad de flujo más pequeña y la longitud de la columna más grande.

Cuanto más próximos sean los coeficientes de reparto D_A y D_B , la separación será más difícil.

III. DESARROLLO EXPERIMENTAL

III.1 METODO PARA LA SEPARACION SISTEMATICA DE SILICATOS POR INTERCAMBIO IONICO

El método descrito ha sido desarrollado en el Instituto Geológico y Mineralógico de la Universidad de Tokio. El profesor Hidekata Shibata ha mostrado amablemente este procedimiento en detalle. Ha sido exitosamente aplicado a centenares de análisis de rocas. Es directo, simple, fácil y seguro; y elementos mayores son separados en la secuencia:



La sílice es removida con HF durante la descomposición de la muestra y de este modo no es determinada. Los elementos separados pueden ser determinados por cualquiera de los siguientes métodos: absorción atómica, o una combinación de flamofotometría de emisión, colorimetría, titulación con EDTA para Ca y Mg y precipitación con oxina para Al.

III.2 PREPARACION DE LA MUESTRA

Adicionar 5 ml de H_2O a 100 mg de la muestra finamente molida contenida en un crisol de platino, agregar 2 ml de H_2SO_4 1:1, 5 ml de HF y evaporar sobre una parrilla hasta casi secar. Retirar el crisol y dejar enfriar, adicionar 5 ml de HF y 2 ml de HClO_4 , evaporar otra vez, hasta que humos blancos sean agotados. Disolver el residuo en 20 ml de HCl 1:1. Transferir a un vaso pequeño y hervir con 2 ml de H_2O_2 al 30% por 5 min. para oxidar el fierro. Evaporar casi hasta sequedad, adicionar 20 ml de HCl 6N y colocar sobre una parrilla de bajo calor hasta disolución completa.

III.3 PREPARACION DE LA RESINA

Antes de llenar la columna, la resina se mantiene en agua destilada toda la noche. Posteriormente tratar la resina expandida por cerca de 30 min. con un exceso de HCl 1-3 N si es una resina de intercambio aniónico o con NaOH 1-3 N para resinas catiónicas. Lavar varias veces con agua por decantación y llenar la columna sin apretarla. Lavar la columna hasta que la reacción sea neutra.

III.4 SEPARACION POR INTERCAMBIO IONICO

Preparar dos columnas, una con Amberlita IRA-400, resina de intercambio aniónico (100-200 mallas), la otra con Amberlita IR-120 resina de intercambio catiónico (100-150 mallas). Empacar cada columna con cerca de 15 ml de las resinas húmedas reconstituidas. La longitud de las columnas empleadas es de 18-20 cm. y el diámetro de 1 cm.

Fe (total).- Pasar los 20 ml de la muestra disuelta en HCl 6 N a través de la columna de intercambio aniónico, controlando que la gota tenga una velocidad de flujo de 1 ml/min. Pasar una cantidad adicional de 100 ml de solución de HCl 6 N a través de la columna. El hierro forma un complejo cloruro en esta solución ácida y es retenido sobre la resina. Eluir Fe (III) con 70 ml de solución de HCl 0.5 N, hacer prueba de fierro en las siguientes porciones de 5 ml de esta solución, con solución de ferrocianuro de potasio por remoción de unas pequeñas gotas del eluyente, hasta que el color azul no sea detectado. De esta solución 0.5 N de HCl, el fierro puede ser determinado por cualquiera de los métodos comúnmente usados en el laboratorio.

P, Na, K, Ti, Mg, Mn, (Fe^{2+}), Ca, Al.- Evaporar el efluente de la columna de intercambio aniónico, hasta tener una consistencia de almíbar con cristales presentes (~ 1 ml), adicionar 30 ml de agua y pasar a través de la columna de intercambio catiónico a una velocidad de 1 ml/min.

P.- Pasar 30 ml de agua conteniendo 2-3 gotas de HNO_3 por 100 ml de agua para prevenir hidrólisis, combine los efluentes, determine fósforo de esta solución, después de evaporar a 10-20 ml. Si existe mucho fósforo presente, se puede usar hasta 100 ml de agua (+ 3 gotas de HNO_3) para eluir todo de la columna de intercambio aniónico. Puede ser tratado arriba de 1% de fósforo en la muestra.

Na.- Pasar 160 ml de HCl 0.4 N para eluir el Na, checando las últimas gotas por flama para posibilidad de sodio, después de que el Na no pueda ser detectado ampliamente, proceda como se indica abajo para K.

K.- Pasar 150 ml adicionales del mismo HCl 0.4 N en solución para eluir potasio.

Ti.- Pasar 10 ml de solución de H_2SO_4 0.8 N compruebe con H_2O_2 color amarillo, si no hay color añada el efluente de K. Si se desarrolla calor, proceda eluyendo con 70 ml adicionales de solución de H_2SO_4 0.8 N. Pasar 10 ml adicionales de eluyente y comprobar color, no debe desarrollarse color. Determinar Ti colorimétricamente.

Mg, Mn, (Fe^{2+}).- Pasar 200 ml de HCl 0.8 N. El efluente contiene Mg, Mn y algo de Fe^{2+} si la oxidación por H_2O_2 ha sido incompleta, divida el efluente en dos partes equivalentes para la determinación de Mg y Mn, el Mg puede ser determinado con

EDTA y el Mn por colorimetría.

Ca.- Pasar 10 ml de HCl 0.8 N, compruebe la presencia de Mg con Eriocromo negro T después del acomplejamiento con EDTA.

Pasar 110 ml adicionales de HCl 0.8 N y compruebe para Al en las subsecuentes dos porciones de 10 ml de efluente. Si el aluminio no es detectado por aluminón o la prueba de alizarina-s, añada estas fracciones al efluente de Ca.

Al.- Pasar 40 ml de HCl 4 N para eluir aluminio, compruebe en las últimas gotas la presencia de aluminio y si es detectado, eluya con 10 ml adicionales de HCl 4 N.

IV. RESULTADOS

Los análisis se llevaron a cabo con 4 muestras patrón, designadas como TALCO, WOLLASTONITA, BASALTO y OLIVINO.

Del análisis previo de las muestras siguiendo el método tradicional, se obtuvieron los siguientes resultados:

%	TALCO	WOLLASTONITA	BASALTO	OLIVINO
SiO ₂	58.67	51.09	48.99	40.18
TiO ₂	0.04	0.18	1.62	0.16
Al ₂ O ₃	0.80	1.32	16.00	2.03
Fe ₂ O ₃	1.07	0.15	0.54	3.32
FeO	2.69	1.08	8.79	5.91
MnO	0.04	0.12	0.18	0.14
MgO	29.63	0.00	8.75	38.00
CaO	0.19	43.21	8.11	0.66
Na ₂ O	0.23	0.66	4.10	0.29
K ₂ O	0.02	0.40	1.36	0.04
P ₂ O ₅	0.03	0.18	0.58	0.04
SO ₃	0.00	0.00	0.00	0.00
CO ₂	0.00	0.00	0.00	0.00
H ₂ O(+)	6.10	1.20	0.52	8.24
H ₂ O(-)	0.20	0.16	0.24	0.75
SUMA	99.71%	99.75%	99.78%	99.76%

Los resultados obtenidos aplicando el método de intercambio iónico son los siguientes:

%	TALCO	WOLLASTONITA	BASALTO	OLIVINO
SiO ₂ *	58.67	51.09	48.99	40.18
Fe _{total} (Fe ₂ O ₃)	3.52	1.20	8.96	5.29
P ₂ O ₅	0.03	0.16	0.51	0.04
Na ₂ O	0.20	0.62	4.00	0.26
K ₂ O	0.02	0.39	1.30	0.04
TiO ₂	0.04	0.16	1.24	0.11
MgO	27.82	0.00	7.89	33.12
MnO	0.03	0.10	0.12	0.10
CaO	0.20	39.53	8.00	0.59
Al ₂ O ₃	0.70	1.29	15.16	1.96
H ₂ O(+)*	6.10	1.20	0.52	8.24
H ₂ O(-)*	0.20	0.16	0.24	0.75
SUMA	97.53%	95.90%	96.93%	90.68%

Los resultados marcados con * fueron tomados de los resultados del primer análisis (Método tradicional).

V. CONCLUSIONES

Cuando se plantea un problema de separación y se piensa resolverlo por intercambio iónico, la búsqueda de las soluciones de ese problema se puede hacer sistemáticamente con el plan siguiente:

- 1.- Búsqueda bibliográfica: se encuentran así las soluciones de los problemas que se han propuesto en la literatura; no son necesariamente las mejores, ya que las condiciones de separación pueden haber sido determinadas muy empíricamente en ciertos casos y a menudo se pueden modificar para que la separación sea más eficaz o técnicamente más simple.
- 2.- Examen de las gráficas que dan los coeficientes de reparto en resinas de intercambio aniónico: Se ha determinado un gran número de gráficas en medio clorhídrico, bromhídrico, fluorhídrico, nítrico, acético, etc.; en medio acuoso y también en las mezclas hidro-orgánicas.

Se puede encontrar en estas gráficas los medios en los que una elución selectiva o progresiva de las especies por separar será posible.

- 3.- Cálculos para preveer los coeficientes de reparto en resinas de intercambio catiónico en medio complejante: Para efectuar estos cálculos es necesario conocer las constantes de intercambio de cationes y los coeficientes de complejación de las especies por separar. Estas constantes se encuentran en tablas.

Cuando se han visto todas las soluciones posibles, la elección de la que se adoptará se hace respetando cierto número de reglas:

- a.- Se busca la manera de fijar en la resina la especie poco concentrada y dejar en solución la especie abundante para evitar una saturación de la resina.
- b.- Se evitan los reactivos que complejen enérgicamente los elementos por separar, ya que la valoración ulterior puede ser difícil por la existencia de complejos muy estables.
- c.- Búsqueda de la técnica más simple y más fácil de utilizar con el material del que se dispone.
- d.- Se evita el uso de soluciones que necesiten el empleo de reactivos o el uso de resinas costosas o tóxicas.

En base a lo expuesto anteriormente y teniendo en cuenta que muchos laboratorios tienen problemas especiales propios, no era muy probable encontrar un método que ofreciera la mejor solución al problema en cuestión.

Sin embargo, el método elegido resultó bastante sencillo, teniendo en consideración que la cantidad de muestra utilizada es pequeña, lo que reduce el uso de grandes cantidades de reactivos y eluyentes, de esta forma el método resulta ser económico; el único inconveniente que se tuvo fue la adquisición de las resinas y desgraciadamente no fué posible usar las recomendadas, por lo que, en su lugar se utilizaron otras con características similares.

Las conclusiones finales a las que se puede llegar son las siguientes:

- 1) el método propuesto tiene como principal objetivo separar primeramente fierro de aluminio, ya que estos dos elementos se interfieren mutuamente en su determinación, esto fue logrado gracias a que el fierro forma un complejo cloruro en solución ácida, debido

a que la resina aniónica es saturada con el anión cloruro, que es un agente fuertemente complejante y de esta forma se obtiene un intercambiador de elevada selectividad, que permite que el fierro sea retenido en la columna de intercambio aniónico.

ii) otro de los problemas a resolver fué la separación de Ca, Mg y Mn, observando los datos sobre coeficientes de distribución de estos elementos en la tabla 4, pág. 17; se explica porqué Mg y Mn se eluyen juntos, ya que sus coeficientes de distribución son muy parecidos a la concentración de HCl 1.0 M (que es la más próxima a la recomendada originalmente que es de 0.8 M). Posteriormente se eluye el Ca, utilizando el mismo eluyente, debido a que el Ca y el Mg tienen propiedades muy similares, pero el coeficiente de distribución del Ca es ligeramente mayor al del Mg.

iii) en la separación de Na y K se utilizó el mismo criterio anterior, el eluyente empleado es el mismo para ambos, pero primero se eluye Na que tiene un coeficiente de distribución menor que el de K.

VI. BIBLIOGRAFIA

REVISTAS:

- 1.- Ahrens, L. H., Edge, R. A and Broks, R.R., "Investigations on the development of a scheme of silicate analysis based principally on spectrographic and ion exchange techniques". Anal. Chim. Acta., 28, 551, (1963).
- 2.- Kenna, B. T. and Conrad, K. J., "Separation of titanium by cation exchange and its spectrophotometric determination with disodium-1, 2-dihydroxybenzene-3, 5-disulfonate". Anal. Chem., 35, 1255, (1963).
- 3.- Mann, C.K. "Cation exchange elution of magnesium ion by hydrochloric and perchloric acids". Anal. Chem., 32, 67, (1960).
- 4.- Mann, C. K. and Swanson, C.L. "Cation exchange elution of metallic chlorides by hydrochloric acid". Anal. Chem., 33, 459, (1961).
- 5.- Maynes, A.D. "A procedure for silicate rock analysis based on ion exchange and complex-ion formation". Anal. Chim. Acta., 32, 211, (1965).
- 6.- Samuelson, O and Sjöstrom, E., "Ion exchange method for determination of alkali metals in presence of calcium and magnesium". Anal. Chem., 26, 1905, (1954).
- 7.- Strelow, F.W.E. "An ion exchange selectivity scale of cations based on equilibrium distribution coefficients". Anal. Chem., 32, 1185, (1960).
- 8.- Strelow, F.W.E., Liebenberg, C. J. and Toerien, F. V., "Accurate silicate analysis based on separation by ion-exchange chromatography". Anal. Chem. Acta., 47, 251, (1969).
- 9.- Teicher, H. and Gordon, L., "Separation of iron (III) from aluminum". Anal. Chem., 23, 930, (1951).

LIBROS:

- 10.- Jeffery, P.G. and Huitchison, D., "Chemical methods of rock analysis". 3th, ed. Pergamon Press. (1981).
- 11.- Meites, L. "Handbook of analytical chemistry". Mc Graw Hill Book Company. First edition, (1963).
- 12.- Nachod, F.C. "Ion exchange. Theory and Application". New York, Academic Press, (1949).
- 13.- Obregón Pérez, A. "Métodos de análisis químico de rocas y materiales similares". Inst. de Geología, Fac. de Química., UNAM., 2a. edición, (1977).
- 14.- Pickering, W.F. "Química analítica moderna". Editorial Reverte, S.A., (1976).
- 15.- Rieman, W. and Walton, H.F., "Ion exchange in analytical chemistry". Pergamon Press, (1970).
- 16.- Ringbom, A. "Complexation in analytical chemistry". New York. Interscience, (1963).
- 17.- Samuelson, O. "Ion exchange Separations in analytical chemistry". John Wiley and Sons, New York, N.Y., (1963).
- 18.- Sandell, E.B. and Onishi, H. "Photometric determination of traces of metals", 4th. ed. John Wiley and Sons. U.S.A., (1978).

- 19.- Vogel, A.I. "A text book of quantitative Inorganic Analysis". Longmans, London, (1955).
- 20.- Volborth, A. "Elemental analysis in geochemistry". Amsterdam, Elsevier publishing company, (1969)
- 21.- Walton, H. F. "Principles and methods of chemical analysis". 2 th. ed. Printece-Hall Inc. N. Y. (1964).