

00577
201



Universidad Nacional Autónoma de México

Facultad de Química

División de Estudios de Posgrado

**ESTUDIOS CUANTITATIVOS POR ESPEC-
TROMETRIA DE MASAS DE ELEMENTOS
DE LA SERIE DE LOS LANTANIDOS**

T E S I S

Que para obtener el Grado de:

MAESTRO EN CIENCIAS

(Química Analítica)

P r e s e n t a :

María Aurora Armienta Hernández

México, D. F.

1987

**TESIS CON
FALLA DE ORIGEN**



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.

ESTUDIOS CUANTITATIVOS POR ESPECTROMETRIA DE MASAS DE ELEMENTOS DE LA SERIE DE LOS LANTANIDOS

Resumen:

Se describe el desarrollo de un método analítico para la determinación de Tierras Raras en muestras geológicas mediante espectrometría de masas con fuente de impacto electrónico. Con este objeto se efectuó la síntesis de los acetilacetatos de los lantánidos, se elaboraron y se estudiaron -- los diagramas logarítmicos de concentración de especies con lo cual se pudo concluir sobre la eficiencia máxima de la reacción. Se obtuvieron los espectros de masas de cada uno de ellos mediante introducción directa de las muestras sólidas. Se realizaron estudios cuantitativos empleando la técnica de monitoreo selectivo de iones (SIM), con lo que se logró evitar las interferencias de las TR entre sí y se disminuyó la cantidad mínima detectable.

Abstract:

A method for the chemical analysis of Rare Earths in geologic samples by means of electron impact source mass spectrometry has been developed. In order to use this kind of --- equipment lanthanide acetylacetonates have been obtained. -

Logarithmic diagrams of species predominance have been -- prepared and applied to find the reaction maximum efficien - cy. Mass spectra of each lanthanide acetylacetonate have - been obtained by means of direct insertion of the solid - samples. Quantitative studies using selective ion monito-- ring (SIM) avoids interferences between the Rare Earths -- and permitted lower the minimum detectable amount.

CONTENIDO

	Pág.
1.- INTRODUCCION	1
2.- FUNDAMENTACION	
2.1. Generalidades	10
2.2. Derivados Orgánicos	10
2.3. Espectrometría de Masas	11
2.4. Análisis Cuantitativo de Mezclas	13
2.5. Cuantificación de Quelatos Metálicos	14
3.- PARTE EXPERIMENTAL	
3.1. Preparación de los Acetilacetatos	17
3.2. Obtención de los Espectros de Masas	23
3.3. Establecimiento del Intervalo Lineal de Concentraciones para un solo Compuesto	24
3.4. Establecimiento del Intervalo Lineal para una Mezcla de Cuatro Compuestos	30
3.5. Cuantificación de una Mezcla de 13 Acetilacetatos	33
4.- RESULTADOS Y DISCUSION	
4.1. Discusión de la Preparación de los Acetilacetatos	36
4.2. Espectros de Masas de los Acetilacetatos de Lantánidos	44

	Pág.
4.3. Intervalo Lineal para un solo Compuesto	80
4.4. Intervalo Lineal para una Mezcla de Cuatro Compuestos	85
4.5. Resultados Cuantitativos para la Mezcla de 13 Acetilacetatos	89
5.- CONCLUSIONES	91
6.- LITERATURA CONSULTADA	100

1.- INTRODUCCION.

La necesidad de la determinación cuantitativa de Tierras Raras en rocas y minerales para su aplicación en el área de Ciencias de la Tierra, motivó el desarrollo de la investigación que se presenta en esta tesis.

Debido a las bajas concentraciones en que se encuentran los lantánidos en los materiales citados, a su similar naturaleza química, y a las características de la matriz de las rocas; para su cuantificación se requieren técnicas analíticas complejas. Los métodos más utilizados con este objeto han sido el análisis por activación con neutrones y la espectrometría de masas con fuente de chispa. Ambos presentan dificultades para su aplicación en México, -- mismas que se señalarán posteriormente.

Resulta entonces necesario el desarrollo de una -- técnica de análisis que permita la cuantificación de las -- Tierras Raras (TR) en rocas y minerales, considerando las -- condiciones existentes y el tipo de equipos accesibles en -- el país.

En Ciencias de la Tierra es importante conocer la concentración de la totalidad o de la mayor parte de los -- miembros de la serie de las TR en una muestra de roca; es -- además muy útil la determinación de sus isótopos.

La espectrometría de masas es una técnica analítica que posibilita lograr estos objetivos. De aquí la conveniencia de desarrollar un método analítico por espectrometría de masas, que utilice equipos con fuente de impacto electrónico que son los más comunes en el país. Para ello, es indispensable contar con derivados volátiles de las TR que se ionicen en las condiciones de operación de la fuente de ese tipo de equipo.

Los acetilacetonatos de los lantánidos son complejos que presentan una presión de vapor alta y no requieren condiciones muy complicadas para su síntesis; por ello y con objeto de registrar los espectros de este tipo de derivados en toda la serie de lantánidos y observar el comportamiento de sus mezclas, se procedió a sintetizarlos. Se partió del óxido de lantánido y se siguió el método publicado por Stites (Stites et al., 1948), y por Lyle (Lyle y Witts, 1970), sin obtener los resultados esperados. Esto originó que la determinación de las condiciones para el éxito de la reacción se convirtiera en uno de los objetivos de la tesis. Para ello, se efectuaron experimentos y se prepararon diagramas logarítmicos de predominancia de especies.

Una vez lograda la síntesis de los acetilacetonatos de toda la serie, se registraron los espectros de masas para cada lantánido, utilizando un espectrómetro HP5988A -

con analizador de cuadrupolo y fuente de impacto electrónico.

Para el registro individual de cada TR en una mezcla de los mismos se utilizó el sistema de adquisición de datos por monitoreo selectivo de iones (SIM). De esta manera se evitaron las interferencias y se logró aumentar la sensibilidad del método.

El estudio cuantitativo permitió determinar el intervalo lineal y la cantidad mínima detectable. De los resultados obtenidos se concluye que con esta metodología es posible cuantificar las concentraciones de TR comunes en rocas.

A fin de tener un panorama más amplio de los problemas que presenta y las técnicas que se han utilizado para el análisis de los lantánidos, a continuación se explicarán brevemente los métodos que se han aplicado con este objeto.

Su determinación por vía húmeda es un procedimiento sumamente laborioso y largo, ya que se requieren múltiples precipitaciones o cristalizaciones fraccionadas (Hillebrand, 1953; Schoeller y Powell, 1955; Zabre y Andrade, 1981), por lo que no es posible separar cuantitativamente en forma rutinaria los lantánidos entre sí a estas concentraciones tan bajas.

El desarrollo de las técnicas de intercambio iónico y de extracción líquido-líquido, ha posibilitado la separación de las TR para su análisis posterior por métodos tales como la espectrofotometría y la volumetría. La determinación se efectúa entonces en forma individual e independiente (Strelow et al.,1965; Hulet y Bode,1972; Cheng et al.,1982a; Cheng et al.,1982b; Laufer,1986; Navarro et al.,1986), sin embargo el procedimiento se complica cuando las concentraciones son bajas.

Otra de las técnicas analíticas cuya aplicación en este aspecto se encuentra en desarrollo, es la electroquímica, orientada hacia la determinación de una sola TR en disolución (Suzuki et al.,1982; Cervantes,1983),

Entre los métodos más utilizados se encuentra la espectrometría de fluorescencia de Rayos X, aunque presenta el inconveniente de requerir una calibración complicada y específica para cada tipo de roca (Adler y Rose,1967; Verma,1985).

Un procedimiento analítico que ha sido aplicado con frecuencia en el campo de la geofísica y la geoquímica ha sido el análisis por activación con neutrones (Terrell, 1976; Terrell y Pal,1978; Savoyant et al.,1984; Mora y Jimenez,1985). Mediante esta técnica es posible cuantificar prácticamente toda la serie de los lantánidos aún en bajas

concentraciones. Cabe señalar que la irradiación de la muestra debe efectuarse con neutrones térmicos, los cuales son producidos en un reactor nuclear. En México existen limitaciones para el empleo de esta metodología, debido a que la irradiación sólo puede efectuarse en el reactor Triga Mark III del Centro Nuclear de México, en Salazar, Edo. de México, y el acceso a su utilización, para este fin, es restringido.

Otra de las técnicas más utilizadas ha sido la espectrometría de masas con fuente de chispa, ya que permite el análisis casi directo de la muestra sólida (Taylor, 1965a; Nicholls et al., 1967; Taylor, 1971; Taylor y Gorton, 1977). Sus desventajas principales radican en el tiempo de ionización (alrededor de 5 horas por muestra), en el procedimiento de interpretación cuantitativa que es largo y complicado, así como en la acumulación de errores por las varias etapas del análisis. En México sólo se tiene uno de estos equipos, con numerosos problemas de operación.

Dentro de la espectrometría de masas, se ha aplicado también la técnica de dilución isotópica, aunque presenta varios inconvenientes. Este procedimiento no permite la cuantificación de toda la serie de los lantánidos, se requieren equipos poco comunes (con fuente de ionización térmica), además debe contarse con patrones enriquecidos que

no se producen en el país (Schnetzler et al.,1967; Verma, 1985).

Cabe señalar que la determinación analítica de TR en rocas y minerales debido a la problemática que presenta, continúa siendo objeto de investigación, principalmente hacia la utilización de equipos e instrumental muy sofisticados (Moore et al.,1984; Date y Gray,1985; Roelandts y Michel, 1986).

Como el método de análisis que se desarrolla en esta tesis tiene por objeto posibilitar la determinación de TR para su aplicación en investigaciones del área de Ciencias de la Tierra, se considera conveniente dar un panorama general de su utilización.

Debido a su naturaleza química tan similar, las TR son de mucha utilidad en estudios de petrología, así como de procesos magmáticos y tectónicos (Terrell,1976).

Al transcurrir los procesos geoquímicos de la litósfera los elementos que se encuentran en bajas concentraciones, sufren fenómenos tales como fraccionamiento o dispersión (Allegre y Michard,1974; Drake y Weill,1975). Debido a la "Contracción Lantánida", característica de sus iones (Moeller,1970), en los procesos de fraccionación magmática, se produce la entrada preferencial de los cationes pequeños y el enriquecimiento en el líquido residual de los elementos

con mayor radio iónico (Taylor,1965b).

En los estudios de petrogénesis y fenómenos asociados se acostumbra utilizar los patrones que resultan de la relación "concentración de TR en la muestra/concentración de TR en condritas" vs. radio iónico o número atómico, se considera también de utilidad la proporción entre las TR ligeras (La-Sm) y las pesadas (Gd-Lu), así como la relación La/Yb (Schmitt et al.,1960; Coryell et al.,1963; Haskin y Frey,1966).

Distintos grupos de investigación realizan estudios de su comportamiento geoquímico, con objeto de ampliar su utilización y de aplicar de manera más adecuada los patrones y relaciones antes citados. En este sentido se han efectuado experimentos para determinar variables tales como coeficientes de partición en magmas (Henderson y Williams, 1979; Nash y Crecraft,1985; McKay,1986), variación de éstos con la temperatura (Drake,1975), y diferenciación de los lantánidos en relación a procesos magmáticos (Cameron,1986), por mencionar algunos.

Las rocas ígneas de diferentes ambientes tectónicos y series magmáticas presentan patrones de concentración de TR característicos (Girod,1978; Haskin,1979), evidenciando diversos procesos de formación de magmas (Hawkesworth,1982; Baker, 1982; Chauvel y Jahn,1984). Por ejemplo las --

toleitas oceánicas muestran patrones de concentración muy similares a los de las condritas, característica que los - distingue en este aspecto de otros tipos de basaltos (Haskin y Frey, 1966).

Debido a que se encuentran en la naturaleza en - dos estados de oxidación, el Eu y el Ce tienen utilidad adicional. Su concentración con respecto a las de las otras TR permite evidenciar ambientes más o menos oxidantes, así como la formación de ciertos minerales (Taylor, 1965b; Jakes y Taylor, 1974; Drake y Weill, 1975; Morteani et al., 1986).

En México existen regiones de gran interés geofísico y geológico, como son la Faja Volcánica Trans-Mexicana y la Península de Baja California entre otras. En diversos estudios de petrogénesis, geofísica, geoquímica y tectónica de estas zonas se han utilizado las relaciones de concentraciones de TR como un aspecto de los mismos (Pal y Urrutia, 1977; Terrell et al., 1978; Terrell et al., 1979; Robin, 1982; Rogers et al., 1985; Verma et al., 1985; Negendank et al., 1985).

Otra relación interesante y de relativamente reciente aplicación, es la existente entre $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$ (DePaolo y Wasserburg, 1976; O'Nions et al., 1977; White y Hoffman, 1982), que ha sido también utilizada para estudios de rocas volcánicas mexicanas (Verma, 1983a; Verma, 1983b; Verma, 1984).

Por último, otro aspecto de mucha importancia es el conocimiento de las concentraciones de lantánidos presentes en minerales susceptibles de ser explotados, ya que estos elementos adquieren cada día mayores aplicaciones industriales (Flahaut,1969; Trifonov,1981; Zabre y Andrade, 1981; Wallace et al.,1982; Jackman y Trethewey,1982; Munz y Bucher, 1982; Morrice y Wong,1982).

En México existen algunas zonas con cantidades importantes de TR, tales como la parte Norte de la Sierra de Tamaulipas, donde se han encontrado vetas con apatita (mineral en general accesorio en las rocas pero rico en TR), carbonatos de TR y monacita (mena de TR), dentro de rocas alcalinas. Su concentración llega a ser del 1.1% en peso de lantánidos. En la zona de Telixtlahuaca, Oax., se presentan varios minerales de TR siendo el más abundante la alanita (silicato de composición variable que contiene Ce y La) (Schoeller,1955; González,1956; Zabre,1981; Herrera,1985).

Es interesante señalar que la mejor opción para su aprovechamiento, puede estar en su obtención como subproducto del procesamiento de fosforitas marinas que se realiza en Baja California Sur para la producción de fertilizantes (Herrera,1985).

2.- FUNDAMENTACION.

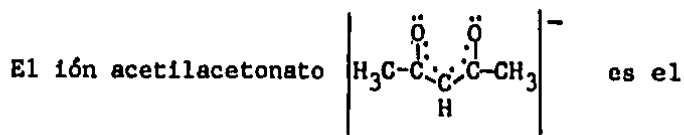
2.1. Generalidades.

La determinación cuantitativa mediante espectrometría de masas de derivados orgánicos de metales, ha sido publicada como un procedimiento alternativo de análisis de estos elementos, principalmente frente a la espectrometría de masas con fuente de chispa (Jenkins y Majer,1967; Booker e Isenhour,1969).

Al formar estos compuestos orgánicos se logran - temperaturas de evaporación adecuadas para utilizar espectrómetros convencionales con fuentes que operen entre 200 y 500 °C (Jenkins y Majer,1967). En particular los lantánidos pueden formar diversos complejos, algunos de ellos - con características convenientes para su análisis con este tipo de equipos.

2.2. Derivados Orgánicos.

Las tierras raras tienen la capacidad de formar complejos de coordinación mono y multidentados. En medio acuoso la reacción con ligandos bidentados sólo es exitosa si éstos forman quelatos a través de átomos de oxígeno; tal es el caso de los beta-dicetonatos ($\text{RC} \begin{array}{c} \parallel \\ \text{O} \end{array} \text{-CH=C-R}' \begin{array}{c} \text{O}^- \\ | \end{array} \text{)}.$



más sencillo de este tipo de ligandos (Karraker,1970; Cotton y Wilkinson,1980), con el cual se han obtenido complejos de lantánidos utilizando diferentes procesos de síntesis más o menos complejos (Stites et al.,1948; Koehler y Bos,1968; Lyle y Witts,1970; Belcher et al.,1969). Aunque otros compuestos presentan mayores ventajas en cuanto a su volatilidad, la acetilacetona tiene los convenientes de su fácil adquisición y de que la síntesis de los quelatos de TR resulta aparentemente sencilla.

2.3. Espectrometría de Masas.

La espectrometría de masas es un método analítico que a través de la formación de iones en fase gaseosa permite la separación de elementos, isótopos, compuestos, o sus fragmentos, de acuerdo a su relación masa/carga.

Mediante este procedimiento es posible la obtención de pesos moleculares, la determinación de abundancias isotópicas, fórmulas mínimas, la identificación de los fragmentos resultantes al ionizarse la muestra, así como el análisis cualitativo y la determinación cuantitativa, con una cantidad mínima de muestra (del orden de 1 microgramo) ---

(Litzow y Spalding,1973; Skoog y West,1975; Pecsok et al., 1976).

El equipo está integrado básicamente por las siguientes partes :

- 1) Sistema de introducción de muestras, que puede ser directo o indirecto.
- 2) Fuente de producción de iones, que opera mediante diversos procedimientos tales como descargas eléctricas, partículas energéticas, calor, ionización química y otros.
- 3) Analizador, en el que se efectúa la separación de los iones. El sistema más común consiste de un campo eléctrico y otro magnético en los cuales los iones son acelerados y colocados en diferentes trayectorias siguiendo la ecuación básica :

$$\frac{m}{z} = \frac{H^2 r^2}{2V}$$

donde r = radio de deflexión

m = masa

v = velocidad

z = carga

H = intensidad del campo magnético

De acuerdo al tipo de analizador (manera de separar a los iones), existen instrumentos de un foco, doble foco, cuadrupolos y de tiempo de vuelo (Pecsok et al.,1976).

- 4) Detector, multiplicador de iones o placa fotográfica.
- 5) Registrador, que es el sistema de salida donde se obtienen los resultados de todo el proceso. Puede consistir desde un oscilógrafo, una placa o papel fotográfico, hasta una computadora.
- 6) Sistema de vacío, el cual es indispensable para garantizar la trayectoria libre media, necesaria para que los iones producidos en la fuente lleguen al detector sin sufrir una colisión (Roboz, 1967; Seibl, 1973).

2.4. Análisis Cuantitativo de Mezclas.

En un espectro de masas se tiene el registro de abundancias relativas de las señales correspondientes a cada una de las relaciones masa/carga presentes en la muestra. Para el análisis cuantitativo se parte de que las contribuciones a cada señal son aditivas, de manera que las corrientes iónicas totales para cada registro son el resultado de las aportaciones de las corrientes del compuesto correspondiente.

Para la realización de la cuantificación deben tomarse en cuenta las siguientes consideraciones :

- a) En el caso de compuestos con presión de vapor similar, cada componente debe tener al menos una señal característica y diferenciada.

- b) Las alturas de las señales deben ser reproducibles.
- c) Es necesario tener estándares adecuados para la calibración.
- d) En caso de que cada componente posea diferente presión de vapor, es posible utilizar los mismos picos para diferentes compuestos mediante el sistema de monitoreo selectivo de iones.
- e) Es conveniente seleccionar para la cuantificación una señal de las más intensas para lograr mayor sensibilidad.
- f) Los compuestos deben ser térmicamente estables en las condiciones del equipo (Skoog y West,1975).

2.5. Cuantificación de Quelatos Metálicos.

La espectrometría de masas ha sido utilizada con éxito para la determinación cuantitativa de metales previa formación de sus quelatos.

Jenkins y Majer estudiaron el análisis cuantitativo de quelatos de níquel, detectando hasta 10^{-12} g a través del registro continuo de la corriente iónica en ciertas masas (Jenkins y Majer,1967).

Considerando las ventajas de la utilización de este procedimiento analítico para la determinación de trazas de cromo, Booker e Isenhour investigaron su cuantificación mediante la formación del hexafluoroacetil-acetonato

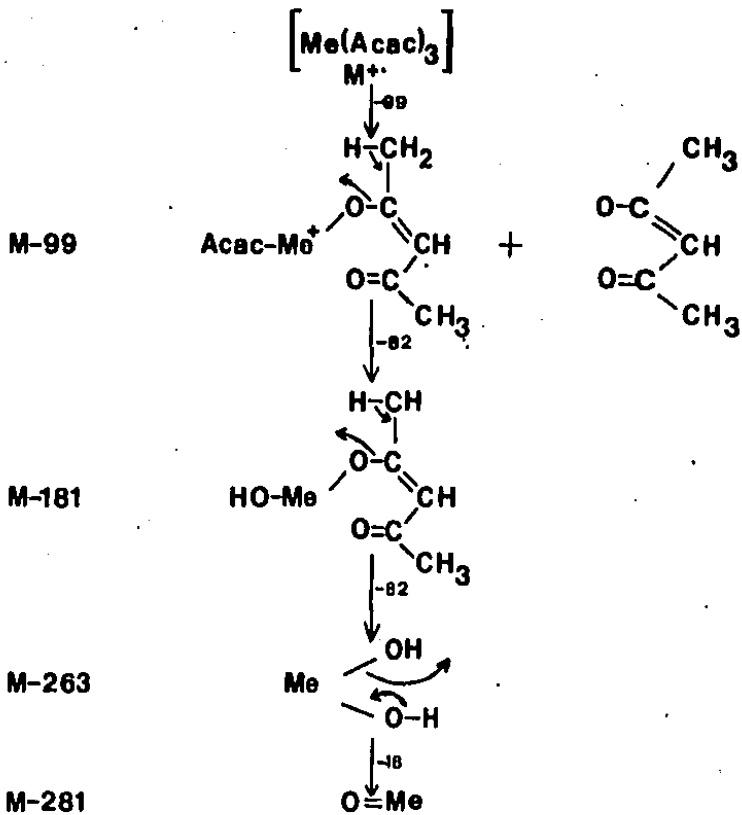
y su disolución posterior en benceno y éter (Booker e Isenhour,1969).

Específicamente sobre tierras raras, Belcher y sus colaboradores sintetizaron diversos quelatos de holmio y relacionaron la corriente iónica integrada contra la cantidad de muestra, para aquellos térmicamente estables entre los - que se encontraba el acetilacetonato (Belcher et al.,1968).

2.6. Espectros de Masas y Señales Características.

Los espectros de masas publicados para algunos -- lantánidos presentan como señales características al ión molecular (que no es el pico base), a los fragmentos que resultan de la eliminación de los ligandos, y a otras especies producto de pérdidas de 82 ($\text{CH}_2=\text{C}=\text{CH}=\text{COCH}_3$) y de 18 (H_2O) unidades de masa (MacDonald y Shannon,1966;Livingstone y Zimmermanmann,1976; Gerbeleu e Indrichan,1981).

El patrón de fragmentación que se ha sugerido para el $\text{La}(\text{Acac})_3$ se muestra en la figura 1 .



Me=Metal

Acac=Acetilacetonato

(MacDonald y Shannon, 1966)

3.- PARTE EXPERIMENTAL.

3.1. Preparación de los Acetilacetatos.

Para la obtención de los acetilacetatos de lan-tánidos se partió del método publicado por Stites (Stites - et al.,1948), en el cual se describen en lo general las con-diciones para la reacción y se informan buenos rendimientos.

Fue necesario efectuar una serie de pruebas para determinar en forma precisa las condiciones para el éxito - de la reacción, ya que en el procedimiento citado no se es-pecifican, dando la apariencia de no ser críticas. El hecho de que en varias publicaciones posteriores (Moeller y Ul-lich,1956; Bauer et al.,1964; Lyle y Witts,1970; Livings- -tone y Zimmermann,1976), se cite la aplicación de este mé-todo como base para la obtención de éstos y otros comple- -jos del mismo tipo, reafirmaba la idea de ser muy directo y sin complicaciones.

Considerando lo antes señalado, se procedió a se- -guir el método una y otra vez sin lograr los resultados es- -perados, ya que, o bien no se obtenía precipitado, o no se lograba producir una cantidad considerable.

Para comprobar la formación del acetilacetato, después de cada síntesis se obtenía su espectro de masas,y al no registrarse las señales esperadas, se procedió a co- -rrer algunos espectros de Infrarrojo (Anexo I). Para el -

producto considerado como $\text{Sm}(\text{Acac})_3$ se efectuó un análisis cualitativo por difracción de Rayos X (Anexo II), asimismo utilizando el microscopio de luz polarizante se advirtió la presencia de dos tipos de cristales.

Debido a estas síntesis fallidas se procedió a variar las condiciones de la reacción, probando diferentes volúmenes de HCl para la disolución del óxido de lantánido, diversas concentraciones de ácido y amoniaco, y observando cuidadosamente el pH en el transcurso de la reacción.

El hecho de trabajar inicialmente con electrodos de vidrio y calomel comunes, impedía disminuir el volumen de la reacción, lo cual se consideraba importante por tratarse de una precipitación. Cabe señalar la limitación en la cantidad de óxido a tratar, debido a la dificultad de su adquisición y al precio de este tipo de compuestos.

Otro aspecto en el que hubo de ponerse mucha atención fue la concentración del ácido y la del amoniaco agregados para ajustar el pH, ya que se tenían que combinar las condiciones necesarias para evitar un aumento considerable del volumen, así como los cambios bruscos en el pH que ocasionaban la formación del hidróxido.

El hecho de que Stites no enfatice acerca de estos problemas o especifique claramente las condiciones de la síntesis, da una idea falsa de que pueden variarse en-

un amplio intervalo.

Después de varias pruebas se llegó a establecer un procedimiento de síntesis con el cual se lograron obtener los acetilacetonatos de La, Ce, Pr, Nd, Sm, Yb, Er, Tb, Lu, Gd, Nd, Eu, Ho, Tm.

A continuación se describe el procedimiento para la obtención de estos complejos :

Se pesaron 0.22 gramos del óxido de lantánido. Se colocaron en un recipiente en forma de copa con capacidad de 25 ml y se añadieron aproximadamente 4 ml de HCl 1N. Para lograr una mejor y más rápida disolución se calentó suavemente sobre una parrilla.

Se preparó una disolución de acetilacetonato de amonio, pesando alrededor de 0.6g de acetilacetona recién destilada (4.5 moles por cada mol de lantánido), y añadiendo la cantidad mínima de amoníaco 1N necesaria para reaccionar.

Utilizando un microelectrodo combinado se midió el pH de la disolución de cloruro de lantánido ya fría, y mediante la adición de amoníaco concentrado se elevó su valor a 3. Enseguida con NH_3 1N se llevó el pH a 6.2 y se añadió el acetilacetonato poco a poco utilizando una pipeta Pasteur y agitando continuamente. El pH se mantuvo en este

* Este procedimiento fue desarrollado específicamente en este trabajo experimental.

valor utilizando NH_3 1N o HCl 1N, y al final se elevó hasta 6.5 con la disolución de amoníaco 1N.

Al añadir el ligante y elevar el pH se evitó sobrepasar el valor de 6.5, para evitar la formación del hidróxido. Asimismo, como ya se ha señalado, se tuvo mucho cuidado en no incrementar el volumen a más de 15 ml totales.

La disolución con el precipitado se dejó agitando por 24 horas. Después de este tiempo se filtró utilizando un filtro de vidrio sinterizado. El filtro con el precipitado se colocó en un desecador con sílica gel al vacío, y se mantuvo en estas condiciones por lo menos un día.

Siguiendo este procedimiento se obtuvo un rendimiento promedio del 70%.

Material y Equipo Utilizados.

Balanza Analítica

Potenciómetro

Microelectrodo de Vidrio Combinado

Pipetas Volumétricas

Pipetas Pasteur

Vasos de Precipitados

Microjeringa

Matraces Volumétricos

Espectrofotómetro Infrarrojo

Espectrómetro de Difracción de Rayos X

Microscopio de Luz Polarizada

Parrilla de Calentamiento

Desecador

Filtro de Vidrio con Fondo Poroso

Matraz Kitasato

Agitador Magnético

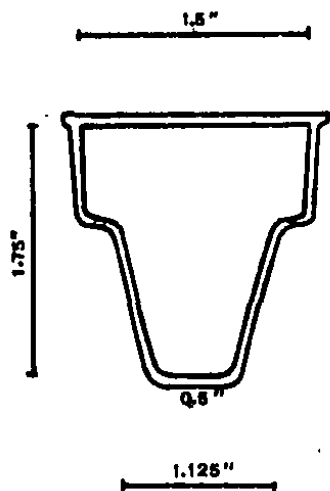
Barra Magnética

Espectrómetro de Masas HP5988A

Celda Especial Según Figura

Celda Especial de Reacción

d_1 = diámetro interior.



3.2. Obtención de los Espectros de Masas.

Una vez sintetizados los acetilacetatos se procedió a la obtención de sus espectros de masas individuales, utilizando el sistema de introducción directa de la muestra sólida.

Se empleó un espectrómetro de masas con analizador de cuadrupolo HP5988A.

Se efectuaron varias pruebas respecto a las condiciones de calentamiento de la sonda (probe), hasta encontrar una respuesta adecuada al efectuar el calentamiento en forma balística de 25 a 350 °C.

Las condiciones de operación del equipo fueron las siguientes :

Energía de Ionización de 70 eV.

Temperatura de la Cámara de Ionización : 300 °C.

Calentamiento balístico de la sonda de introducción de 25 a 350 °C.

Tiempo de análisis : 25 minutos.

Sistema de adquisición de datos por SCAN de 150 a 550 uma.

Exactitud de ± 0.13 uma.

Para el registro de los espectros, se colocaron unos cuantos cristales del complejo en un capilar, que se introdujo en la punta de la sonda y ésta en el equipo hasta -

la cámara de ionización.

3.3. Establecimiento del Intervalo Lineal de Concentraciones para un solo compuesto.

Considerando las pequeñas cantidades de muestra que debían manejarse, para establecer el rango lineal en las concentraciones en que se encuentran comúnmente las TR en las rocas, fue necesario buscar una forma de introducir un mínimo de errores en la experimentación.

Tomando en cuenta que para lograr un experimento reproducible se necesita tener una mezcla homogénea de la muestra, se procedió a efectuar disoluciones de uno de los acetilacetatos.

Continuando con el procedimiento de introducción de las muestras utilizado para la obtención de los espectros de masas de cada complejo, se hizo una disolución mezclando una pequeña cantidad del acetilacetato de tulio con NaCl previamente secado y molido, para tener una concentración de ppm del complejo. Una porción de esta mezcla se introdujo en el capilar, y éste en el equipo calentando de igual manera que para los compuestos puros, sin registrar ningún espectro. Al sacar el capilar del equipo se observó que la mezcla no se había fundido en ningún punto, por lo que se concluyó que al elevarse la temperatura de -

fusión por la presencia del NaCl, se había impedido la vaporización del acetilacetonato.

Se consideró entonces la conveniencia de efectuar una disolución líquida. Para ello se probaron diferentes disolventes con baja temperatura de evaporación, con objeto de que al colocar las disoluciones en el portamuestras quedara el depósito sólido del complejo sin necesidad de calentamiento.

Debido a las pequeñas cantidades de acetilacetona con que se contaba para todos los experimentos, se fueron probando los disolventes con una poca cantidad de cada complejo de lantánido. Se eligió el acetilacetonato de una TR ligera y el de una pesada en forma alternativa, de manera que al encontrar uno que no se disolviera visiblemente, se cambiaba de disolvente. De esta forma se encontró el comportamiento que se presenta en la Tabla 1.

Como se desprende de esta Tabla, el propanol es el disolvente con mayor capacidad de disolución de los complejos, por lo que se le eligió para efectuar las pruebas cuantitativas a pesar de no ser demasiado volátil.

Se prepararon disoluciones con diferentes concentraciones de acetilacetonato de Tulio, para probar la respuesta del espectrómetro con relación a la concentración.

Para efectuar estos experimentos se fabricaron 4 portamuestras cilíndricos de latón, con un cuenco en la punta y con capacidad de 25 microlitros.

Con objeto de tener un total de 50 microlitros depositados en el portamuestras se fueron tomando alícuotas de 10 μ l con una microjeringa, esperando a que se evaporaran antes de depositar los siguientes 10 μ l, a fin de evitar el depósito del sólido fuera del portamuestras. Esto se efectuó con las disoluciones de diferente concentración de $\text{Tm}(\text{Acac})_3$ en propanol. Para acelerar la evaporación, los portamuestras se calentaron con una fuente de calor (lámpara).

Se prepararon las siguientes disoluciones de $\text{Tm}(\text{Acac})_3$: 10.00, 3.70, 3.00 y 1.85 mg en 1 ml de propanol. Se practicaron 3 experimentos independientes para la misma disolución.

Las condiciones de operación del equipo fueron iguales que las establecidas para la obtención de los espectros de los compuestos sólidos puros, utilizando también el sistema de adquisición de datos por SCAN.

Para las disoluciones de 10.00, 3.00 y 3.70 mg por ml de propanol se registraron fragmentogramas iónicos con una señal por encima del nivel de ruido, que correspondían al compuesto. Para la disolución de 1.85 mg por ml

no se distinguió ninguna señal.

Se integraron las señales registradas y se correlacionaron las correspondientes a los 1os., 2os., y 3os. experimentos de cada concentración independientemente.

Con objeto de registrar concentraciones más bajas, se cambió el sistema de adquisición de datos a Monitoreo Selectivo de Iones (SIM), eligiendo las señales correspondientes al 100% de abundancia relativa ($m/z = 367$) y al ión molecular ($m/z = 466$).

De igual manera que en el experimento anterior se colocaron 50 microlitros de disoluciones con diferente concentración en los portamuestras.

Se prepararon disoluciones con 1.850, 0.925, -- 0.4625, 0.2312 y 0.1156 mg de $Tm(Acac)_3$ por ml de propanol.

Para las cuatro concentraciones primeras, se obtuvieron señales significativas, sin obtenerse registro para la más diluída.

Se integraron las señales de cada ión monitoreado y se correlacionaron los resultados de las integraciones con las concentraciones.

Cabe destacar la necesidad de trabajar las disoluciones frescas, ya que en una que se guardó por una semana se observó la formación de un precipitado y la descomposición de la disolución (fenómenos aún no explicados). Se

recomienda por lo tanto no tardar más de tres días para introducir la muestra en el espectrómetro después de su preparación.

TABLA 1
SOLUBILIDADES

Complejo	Hexano	Benceno	Propa- nol	Cloro- formo	Ciclohe- xano
La(Acac) ₃	NO	NO	SI	NO	NO
Lu(Acac) ₃	NO	SI	SI	---	---
Er(Acac) ₃	---	SI	SI	---	---
Pr(Acac) ₃	--	--	SI	--	--
Eu(Acac) ₃	--	--	SI	--	--
Sm(Acac) ₃	--	--	SI	--	--
Ho(Acac) ₃	--	--	SI	--	--
Tb(Acac) ₃	--	--	SI	--	--
Tm(Acac) ₃	--	--	SI	NO	--
Gd(Acac) ₃	---	--	SI	--	--
Ce(Acac) ₃	---	--	SI	--	--
Nd(Acac) ₃	--	--	SI	--	--
Yb(Acac) ₃	---	--	SI	--	--

3.4. Establecimiento del Intervalo Lineal para una Mezcla de Cuatro Compuestos.

Con objeto de observar si la señal iónica de acetilacetatos de diferentes lantánidos se separaba en el tiempo, así como para determinar el rango lineal para una mezcla, se prepararon disoluciones de diferente concentración de los complejos de Ho, Tb, Pr y Lu.

Los espectros se registraron utilizando el método SIM de adquisición de datos, con las mismas condiciones de operación del equipo ya señaladas. Se realizó el monitoreo de los iones que se indican a continuación :

TABLA 2

Acetilacetato de	m/z
Ho	363
	462
Tb	357
	456
Pr	339
	438
Lu	373
	374
	472
	473

Estos lantánidos se eligieron considerando su isotopía, señales características, así como la ausencia de interferencias entre ellos. En el caso del lutecio, la elección se basó en considerar la posibilidad de utilizarlo como estándar interno, debido a que cumple esta función en el análisis por espectrometría de masas con fuente de chispa (Taylor, 1965a; Taylor y Gorton, 1977).

Se prepararon disoluciones de los acetilacetona-
tos conteniendo las cantidades que se indican a continuación :

TABLA 3

Disolución	Acetilacetona- to de	Cantidad/ml propanol
1	Ho	1.570 mg
	Tb	1.840 mg
	Pr	1.635 mg
	Lu	0.695 mg
2	Ho	0.785 mg
	Tb	0.920 mg
	Pr	0.818 mg
	Lu	0.695 mg
3	Ho	0.976 mg
	Tb	1.232 mg
	Pr	1.244 mg
	Lu	0.695 mg

Solución	Acetilacetato de	Cantidad/ml propanol
4	Ho	0.976 mg
	Tb	0.986 mg
	Pr	0.995 mg
	Lu	0.695 mg

Se efectuaron 3 experimentos independientes con cada una de las disoluciones colocando 50 microlitros en cada portamuestras, y una vez evaporado el solvente se obtuvieron los espectros respectivos. Enseguida se integraron las señales de los iones monitoreados y se correlacionaron los 1os., 2os., y 3os. experimentos de cada concentración.

3.5. Cuantificación de una Mezcla de 13 Acetilacetatos.

Se preparó una disolución conteniendo aproximadamente 10 mg de cada complejo de lantánido en un volumen total de 10 ml de propanol.

Utilizando el sistema de monitoreo selectivo de iones se registraron las siguientes señales :

TABLA 4

Acetilacetato de	m/z
La	436 337
Nd	343
Pr	339 438
Ce	338 437
Tb	357
Yb	370
Eu	349
Lu	373
Sm	347

Acetilacetato de	m/z
Tm	367
Ho	363
Gd	354
Er	365

Estos iones se eligieron considerando tanto la intensidad relativa de sus señales, como en lo posible la ausencia de interferencias.

Se depositaron 50 microlitros de una solución con la siguientes cantidades de acetilacetato por mililitro de propanol :

TABLA 5

Acetilacetato de	Cantidad/ml propanol
Ho	1.037 mg
Eu	0.972 mg
Tm	1.02 mg
Tb	1.096 mg
Sm	0.977 mg
Gd	0.977 mg
Pr	0.944 mg
Yb	0.937 mg
La	0.991 mg

Acetilacetato de	Cantidad/ml propanol
Nd	1.003 mg
Ce	1.001 mg
Er	1.031 mg
Lu	0.695 mg

Se obtuvo el registro de 50 microlitros de esta solución, se integraron las señales monitoreadas, y se preparó una tabla de calibración considerando como estándar interno al $\text{Lu}(\text{Acac})_3$.

Para comprobar la exactitud de los resultados se corrió otra alícuota de la misma solución, y mediante la tabla de calibración se determinaron las concentraciones correspondientes a cada complejo.

de la reacción de formación de los acetilacetatos, se elaboraron varios diagramas logarítmicos de predominio de especies para los diferentes equilibrios que se presentan en el medio, para ello se siguió el procedimiento desarrollado por S. Vicente Pérez (Vicente-Pérez, 1979).

Según el diagrama de HAcac (Acetilacetona), para las condiciones de inicio de la reacción a un $\text{pH}=6.2$, se tiene una concentración de acetilacetato $\text{pAcac}=3$ (punto a, diagrama 1). Del diagrama de predominancia de especies para los complejos de Sm-Acac , se aprecia que para este valor de pAcac la especie que predomina es $\text{Sm}(\text{Acac})_2^+$ (punto a, diagrama 2), aunque ya se tiene la formación de $\text{Sm}(\text{Acac})_3$; además debido a la disposición de la curva correspondiente a la especie con dos ligantes, al ir añadiendo más acetilacetona el equilibrio se desplaza hacia la formación de $\text{Lu}(\text{Acac})_3$ que precipita, lo cual favorece aún más el desplazamiento.

En estas condiciones de reacción según el diagrama 3, se tendría el inicio de precipitación del hidróxido (Punto a, diagrama 3), pero al tener menos Sm libre disponible debido a la formación del complejo con acetilacetona, se incrementa el valor de pH requerido. Así para el 99.9 % de formación de $\text{Sm}(\text{Acac})_3$, $\text{pSm}=4.1$, y según el diagrama 3 punto b, el pH que corresponde pa-

4.- RESULTADOS Y DISCUSION.

4.1. Discusión de la Preparación de los Acetilacetonatos.

Debido a las dificultades encontradas en el proceso de síntesis de los acetilacetonatos, fue necesario auxiliarse con otras técnicas analíticas como las espectrofotometría de Infrarrojo y la espectrometría de Difracción de Rayos X.

En el espectro de infrarrojo para el producto de una de las síntesis fallidas de $\text{Nd}(\text{Acac})_3$, se observaron bandas que corresponden a los grupos OH (3400 cm^{-1}) y C=O (1600 cm^{-1}), bandas a y b respectivamente del espectro 1, Anexo I. Estas señales se repitieron con otros productos de síntesis que tampoco proporcionaban el espectro de masas correspondiente al acetilacetonato (espectros 2 y 3, Anexo I).

El difractograma obtenido para el mismo producto del espectro 2 de infrarrojo, se interpretó midiendo los ángulos 2θ y las alturas de los picos principales. La comparación con los datos de "d" y abundancias relativas reportados en los manuales de compuestos orgánicos e inorgánicos, indicó una mezcla de hidróxido y de acetilacetonato de Neodimio (Anexo II).

Con objeto de entender más claramente y determinar con mayor precisión las condiciones y características

ra iniciar la precipitación de $\text{Sm}(\text{OH})_3$ es de 7.4. Esto indica que no debe superarse bajo ninguna circunstancia este valor de pH si se quiere evitar la formación del hidróxido. Es necesario señalar que la cinética de redisolución de $\text{Sm}(\text{OH})_3$ es lenta, lo cual ocasiona que si éste se produce sea sumamente difícil desplazar el equilibrio hacia la formación del complejo con acetilacetona.

Considerando el diagrama para la precipitación de $\text{Sm}(\text{Acac})_3$, el inicio de la misma se tendría a un $\text{pH}=7.65$, (punto a, diagrama 4), pero este valor disminuye debido a la formación de los complejos ya señalada.

La condición final de la reacción se tendrá en el punto de intersección de las curvas correspondientes a $\text{Sm}(\text{Acac})_2^+$ y pAcac^- , para el cual $-\log C=2.05$ (punto b, diagrama 2), de donde se desprende que el rendimiento de la formación de $\text{Sm}(\text{Acac})_3$ sería del 87.98 %.

Considerando el pH inicial de la disolución Acetilacetona en amoniaco, la concentración local en el punto de adición para Acac^- es de $10^{-0.65}$ (punto b, diagrama 1), para la cual según el diagrama 2 se tiene una predominancia total de $\text{Sm}(\text{Acac})_3$ (punto c). Aunque de acuerdo al diagrama 3 a este pH ya se tendría una precipitación importante del hidróxido, el hecho de que el medio permanezca a $\text{pH}=6.2-6.5$, evita que ésta se dé.

Sin embargo, debe aclararse que el valor de pK_s para la precipitación de $Sm(Acac)_3$ es sólo aproximado, debido a que por dificultades experimentales para la cuantificación del catión, su valor se determinó de manera indirecta. A una cantidad de $Sm(Acac)_3$ se le añadió agua destilada y se dejó en agitación durante 2 horas con objeto de lograr el equilibrio de disolución. La disolución se filtró y se le ajustó el pH a 1 con HCl para que la acetilacetona se encontrara en su forma ácida HACac, finalmente se le añadió propanol como estándar interno.

Utilizando el sistema de análisis C.G.-E.M. se obtuvo la relación de áreas de una disolución con cantidades conocidas de propanol y de HACac, para con esta calibración calcular la concentración de HACac en la disolución de $Sm(Acac)_3$ que se inyectó al mismo sistema, y con ello calcular el valor de pK_s .

Diagrama Logarítmico de Predominancia de Especies

Haces: Acetilacetona

$C_0 = 10^{-10} \text{ M}$

$pK_a = 8.9$

Simbología:

$H^+ = \log |H^+|$

$OH^- = \log |OH^-|$

$Acac^- = \log |Acac^-|$

$Hacac = \log |Hacac|$

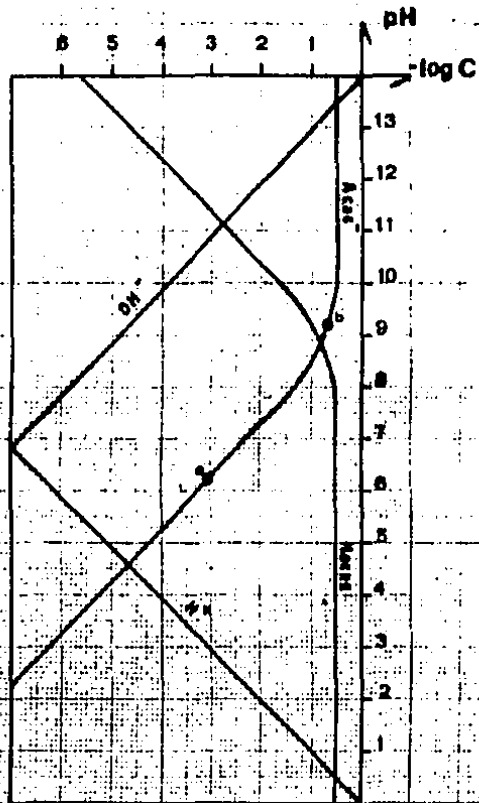


Diagrama 1

Waters, R. W., *Anal. Chem.*, 1977, 49, 1771

Diagrama Logarítmico de Predominancia de Especies
para $\text{Sm}(\text{Acac})_3$

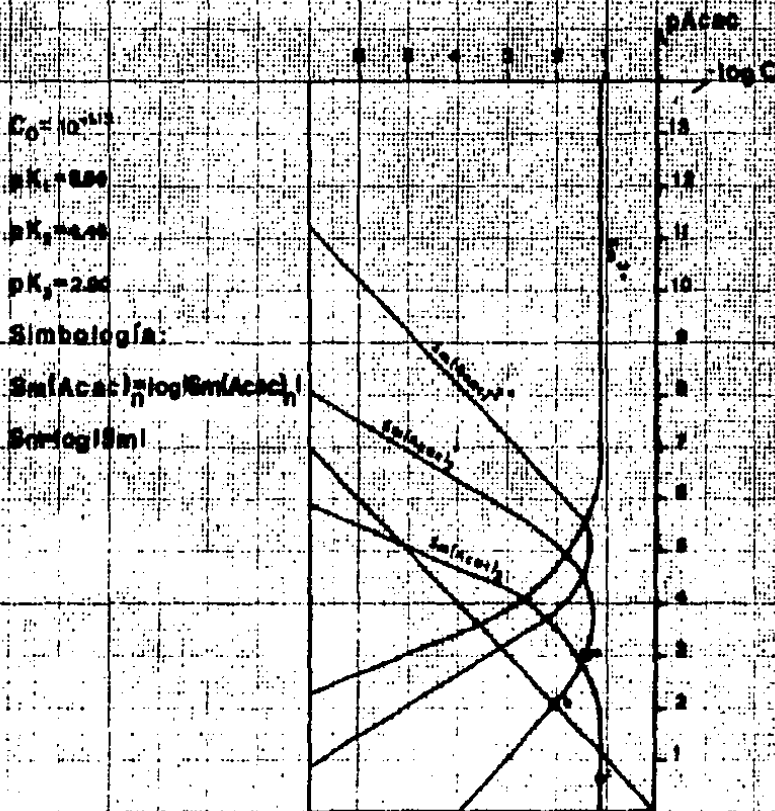


Diagrama 2

(Valores de pK tomados de Granthé y Fornelius, 1969)

Diagrama Logarítmico para la precipitación de $\text{Sm}(\text{OH})_3$

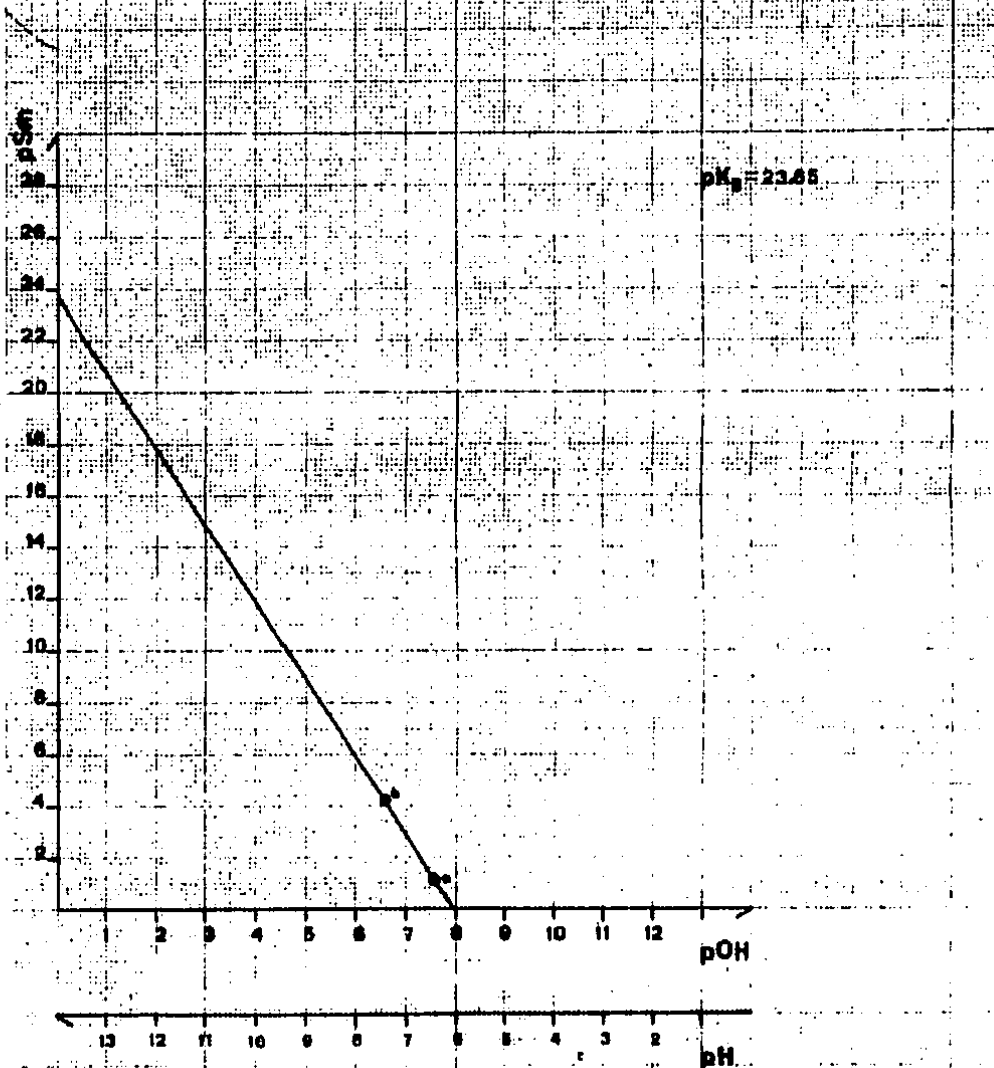


Diagrama 3

(Valor de $\text{p}K_s$ tomado de Beard et al, 1975)

Diagrama Logaritmico para la Precipitacion de $\text{Zn}(\text{OH})_2$

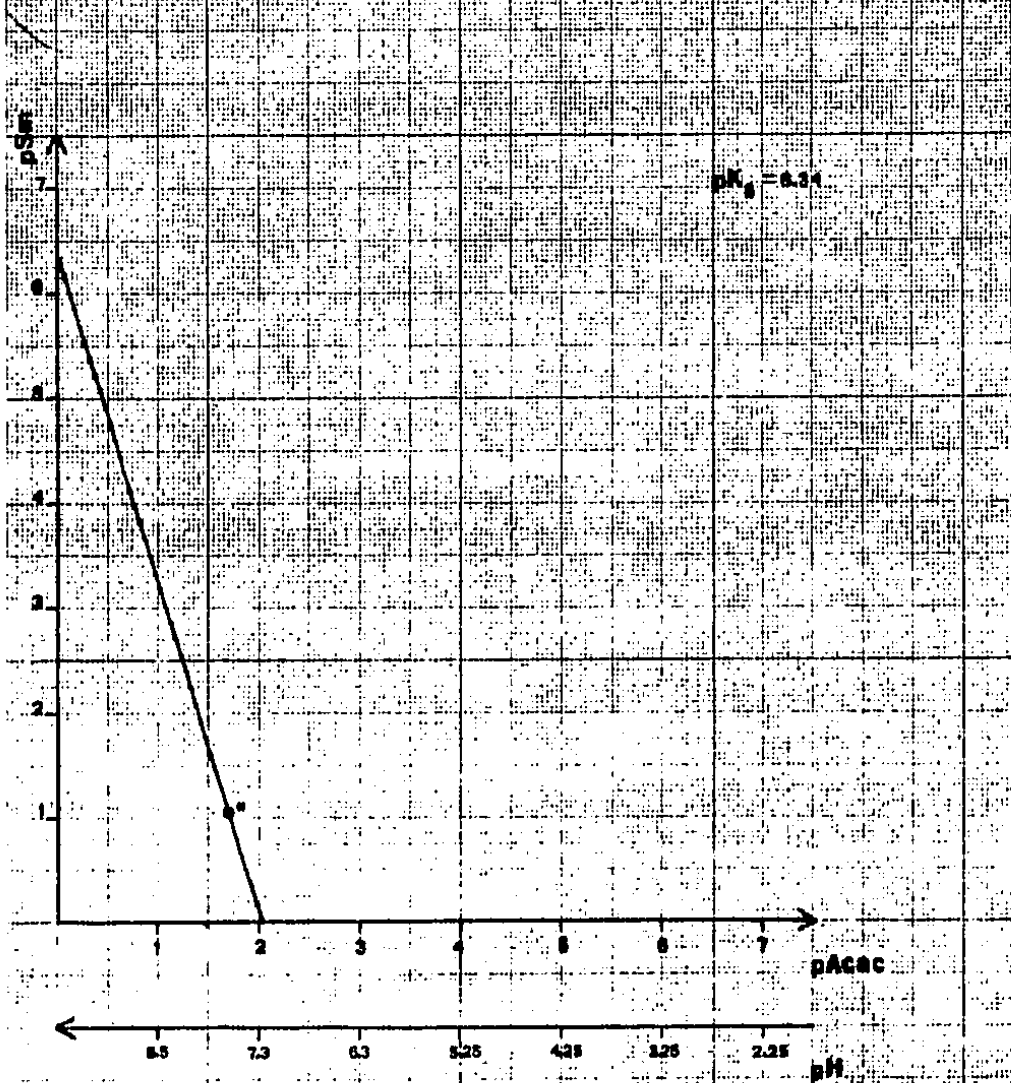


Diagrama 4

4.2. Espectros de Masas de los Acetilacetatos de Lantánidos.

A continuación se presentan los espectros obtenidos para cada acetilacetato puro, en forma tabular normalizados al 100% de abundancia relativa, y en forma de barras para su mejor visualización (Tablas 6 a 19; figuras 2 a 15).

Los espectros obtenidos concuerdan con lo informado de manera general en la literatura, y presentan en todos los casos al ión molecular y como pico más intenso a la señal que corresponde a la pérdida de un ligando. En la Tabla 20 se presenta la identificación de las señales principales para cada complejo.

TABLA 6

Tabla de Abundancias Relativas



m/z	abund.	m/z	abund.	m/z	abund.	m/z	abund.
38.90	1	133.95	1	248.90	1	326.90	1
39.75	2	168.95	1	249.90	3	337.90	1
41.00	1	175.95	2	251.75	1	349.00	10
42.90	55	183.00	1	266.90	11	350.15	1
43.90	2	184.00	1	267.90	17	350.00	2
52.90	1	185.80	3	268.90	1	367.00	100
54.90	1	202.80	1	282.90	3	368.00	11
66.90	1	209.80	1	284.90	8	369.00	1
68.90	1	224.95	2	306.90	1	451.05	2
84.95	2	226.80	1	308.75	3	466.05	28
99.95	1	242.90	1	324.90	1	467.05	4

TABLA 8

Tabla de Abundancias Relativas



m/z	abund.	m/z	abund.	m/z	abund.	m/z	abund.
33.90	1	70.90	1	201.00	1	283.90	2
36.00	1	76.95	1	221.00	1	285.90	1
36.90	2	84.80	4	222.95	1	305.90	1
37.90	2	94.70	1	223.00	1	307.90	1
39.00	7	95.95	1	224.00	1	334.90	1
39.90	20	99.80	2	225.00	1	345.90	2
40.90	4	106.95	1	239.90	2	347.00	2
42.00	8	122.05	1	240.90	1	347.90	3
42.90	100	123.95	1	241.90	2	349.90	1
43.75	6	132.45	1	243.00	1	364.00	30
44.90	1	133.30	1	245.90	1	365.00	23
49.90	1	134.45	1	263.90	3	366.00	22
50.90	1	174.55	1	264.90	4	367.00	4
51.90	1	175.05	1	265.90	4	368.00	10
53.00	3	181.00	1	266.90	1	369.00	1
53.90	1	182.00	1	267.90	1	463.05	6
54.90	3	183.95	2	279.90	1	464.05	5
59.00	6	199.95	1	281.90	3	465.05	5
67.00	2	200.95	1	282.90	2	467.05	2
68.90	1						

TABLA 7

Tabla de Abundancias Relativas



m/z	abund.	m/z	abund.	m/z	abund.	m/z	abund.
33.90	2	60.25	1	89.55	1	148.05	1
34.65	1	61.00	1	90.80	1	149.05	1
35.00	1	61.75	1	92.55	1	153.20	1
35.40	1	62.75	2	93.55	1	156.80	23
35.65	2	63.90	1	94.05	1	157.95	1
36.90	4	65.15	2	94.80	3	161.95	2
38.00	7	66.00	1	95.95	6	174.80	1
38.90	10	66.25	1	96.95	1	196.95	1
39.90	22	67.00	4	98.05	1	199.80	1
40.90	5	67.90	1	99.80	3	203.95	1
42.00	12	69.00	2	101.20	1	205.20	1
42.90	100	71.00	1	102.80	1	208.55	1
43.90	9	71.75	1	103.45	1	211.20	1
44.75	1	72.40	1	103.70	1	214.95	1
45.65	1	72.90	1	105.70	1	237.90	1
46.00	1	75.25	1	106.95	2	238.90	8
47.50	1	75.90	1	108.05	1	239.75	3
48.65	1	76.80	1	108.95	2	240.65	1
49.25	1	78.05	1	113.20	1	256.75	16
50.00	3	78.80	1	119.95	4	261.00	1
50.90	3	80.95	2	120.70	1	296.65	1
51.75	2	82.05	1	121.95	3	320.90	2
52.15	2	82.30	1	122.80	1	338.90	72
53.00	12	82.80	1	123.05	1	339.90	8
53.90	1	83.55	1	123.95	3	341.00	1
54.90	3	84.95	6	124.70	1	412.70	1
56.00	1	86.45	1	127.30	1	437.95	10
57.15	1	87.95	1	130.05	1	438.95	1
58.00	10	88.55	1	143.95	1	494.95	1
59.15	2						

TABLA 9

Tabla de Abundancias Relativas



51.00	17	91.00	9	131.00	5	171.00	3
52.00	16	92.00	8	132.00	8	172.00	5
53.00	28	93.00	5	133.00	6	173.00	2
54.00	16	94.00	9	134.00	6	174.00	7
55.00	37	95.00	4	135.00	6	175.00	7
56.00	20	96.00	8	136.00	5	176.00	3
57.00	10	97.00	6	137.00	6	177.00	3
58.00	17	98.00	5	138.00	4	178.00	4
59.00	11	99.00	13	139.00	6	179.00	3
60.00	8	100.00	46	140.00	6	180.00	5
61.00	15	101.00	8	141.00	5	181.00	10
62.00	12	102.00	6	142.00	5	182.00	6
63.00	8	103.00	9	143.00	3	183.00	3
64.00	10	104.00	7	144.00	5	184.00	2
65.00	12	105.00	4	145.00	8	185.00	5
66.00	7	106.00	8	146.00	2	186.00	5
67.00	23	107.00	4	147.00	3	187.00	6
68.00	12	108.00	7	148.00	8	188.00	2
69.00	23	109.00	11	149.00	3	189.00	3
70.00	8	110.00	5	150.00	6	190.00	4
71.00	11	111.00	6	151.00	5	191.00	3
72.00	15	112.00	6	152.00	4	192.00	4
73.00	10	113.00	4	153.00	3	193.00	5
74.00	8	114.00	7	154.00	6	194.00	3
75.00	11	115.00	9	155.00	6	195.00	2
76.00	8	116.00	5	156.00	3	196.00	4
77.00	7	117.00	7	157.00	5	197.00	4
78.00	10	118.00	9	158.00	4	198.00	2
79.00	7	119.00	5	159.00	5	199.00	10
80.00	8	120.00	4	160.00	5	200.00	2
81.00	9	121.00	4	161.00	3	201.00	4
82.00	6	122.00	6	162.00	4	202.00	3
83.00	5	123.00	6	163.00	3	203.00	5
84.00	31	124.00	5	164.00	5	204.00	2
85.00	100	125.00	5	165.00	6	205.00	2
86.00	10	126.00	7	166.00	2	206.00	3
87.00	7	127.00	6	167.00	3	207.00	4
88.00	7	128.00	5	168.00	4	208.00	2
89.00	10	129.00	8	169.00	4	209.00	3
90.00	8	130.00	5	170.00	4	210.00	4

211.00	2	245.00	5	280.00	1	321.00	3
212.00	2	246.00	4	281.00	17	322.00	1
213.00	1	247.00	4	282.00	2	323.00	2
214.00	3	248.00	3	283.00	4	324.00	1
215.00	3	249.00	2	284.00	1	325.00	1
216.00	6	250.00	2	285.00	1	327.00	2
217.00	2	251.00	2	286.00	1	328.00	1
218.00	3	252.00	3	287.00	1	333.00	1
219.00	2	253.00	2	288.00	1	334.00	2
220.00	2	254.00	2	289.00	2	335.00	1
221.00	12	255.00	2	290.00	3	342.00	1
222.00	5	256.00	3	291.00	1	343.00	1
223.00	6	257.00	1	292.00	1	344.00	2
224.00	5	258.00	2	293.00	1	345.00	10
225.00	4	259.00	3	294.00	2	347.00	4
226.00	2	260.00	2	296.00	1	355.00	1
227.00	4	261.00	2	297.00	1	352.00	13
228.00	3	262.00	5	298.00	2	363.00	90
229.00	1	263.00	23	299.00	2	364.00	10
230.00	3	264.00	18	301.00	1	365.00	1
231.00	4	265.00	4	302.00	2	368.00	1
232.00	3	266.00	1	303.00	4	375.00	1
234.00	3	268.00	2	305.00	5	393.00	1
235.00	4	269.00	2	306.00	1	394.00	1
236.00	3	270.00	1	307.00	2	397.00	1
237.00	4	271.00	3	309.00	1	402.00	1
239.00	12	272.00	1	310.00	1	419.00	1
240.00	2	274.00	1	315.00	1	447.00	2
241.00	1	275.00	1	316.00	1	462.00	30
242.00	2	276.00	2	317.00	1	463.00	5
243.00	3	277.00	3	319.00	1	464.00	1
244.00	2	279.00	6	320.00	2		

TABLA 10

Tabla de Abundancias Relativas



m/z	abund.	m/z	abund.	m/z	abund.	m/z	abund.
53.00	2	174.80	11	256.90	16	339.00	10
54.90	1	175.80	1	257.90	5	340.00	1
57.90	1	192.80	4	258.90	1	341.00	1
67.00	1	212.95	1	272.90	2	356.00	15
69.00	1	214.95	5	274.90	14	357.00	100
84.95	4	216.80	1	296.90	1	358.00	11
99.95	1	217.80	1	298.90	3	359.00	1
128.95	5	232.90	6	314.90	1	456.05	17
146.95	1	238.90	2	316.90	1	457.05	3
170.95	4	254.90	1	327.90	2		

TABLA 11

Tabla de Abundancias Relativas



m/z	abund.	m/z	abund.	m/z	abund.	m/z	abund.
52.90	1	191.95	2	272.90	10	344.00	3
55.00	2	206.95	1	273.90	7	354.90	9
66.90	3	208.95	2	274.90	2	356.90	2
68.90	1	217.05	1	288.90	5	372.00	15
84.95	3	221.05	2	290.90	8	373.00	100
99.95	1	230.90	5	313.00	1	374.00	14
136.95	3	231.90	1	314.90	4	375.00	1
171.95	1	232.90	1	330.90	1	456.95	2
178.95	4	248.90	6	332.90	1	472.05	18
190.95	1	254.75	1	343.00	1	473.20	4

TABLA 12

Tabla de Abundancias Relativas



m/z	abund.	m/z	abund.	m/z	abund.	m/z	abund.
51.00	1	106.95	2	212.95	3	294.90	1
52.90	3	118.95	8	218.95	1	307.90	2
54.90	2	120.95	1	234.90	1	318.90	3
58.00	1	122.05	2	236.90	18	336.90	100
66.90	2	154.80	45	237.90	4	337.90	10
69.00	2	160.95	7	250.90	1	338.90	1
76.80	1	172.80	3	254.90	24	367.00	1
84.95	10	194.95	3	255.90	1	436.05	13
95.95	1	202.95	1	278.90	2	437.05	2
99.95	4						

TABLA 13

Tabla de Abundancias Relativas



m/z	abund.	m/z	abund.	m/z	abund.	m/z	abund.
33.90	1	69.00	2	152.80	2	249.90	59
35.90	1	71.00	1	159.30	2	250.90	6
36.90	2	72.00	1	160.45	2	251.90	63
37.90	2	76.95	1	165.95	1	252.90	5
38.90	6	80.95	1	166.70	1	263.90	2
39.90	7	81.80	1	167.80	10	265.90	1
40.90	5	82.95	1	168.95	1	266.90	1
41.90	11	83.95	5	169.80	9	305.90	1
42.90	100	84.95	7	191.80	6	308.00	1
43.90	4	94.95	1	193.80	5	330.90	1
44.90	1	95.95	1	206.95	1	333.00	1
50.00	1	98.95	3	207.95	1	348.00	14
50.90	1	99.95	3	208.80	1	349.00	69
52.00	1	108.95	1	209.80	2	350.00	23
53.00	2	117.30	2	211.80	1	351.00	77
54.00	1	118.30	3	222.95	1	352.00	8
55.00	3	120.05	1	231.90	11	389.95	1
58.00	2	120.95	1	232.90	1	440.05	10
60.50	1	122.05	1	233.90	13	449.05	2
62.90	1	124.20	1	234.90	1	450.05	12
67.00	1	150.80	2	235.90	2	451.05	2
68.00	1						

TABLA 14

Tabla de Abundancias Relativas



m/z	abund.	m/z	abund.	m/z	abund.	m/z	abund.
50.00	9	88.55	1	131.70	1	176.80	1
52.00	5	89.30	1	132.80	1	178.20	1
53.00	33	90.95	6	134.70	1	181.05	2
54.00	6	92.30	2	137.95	1	184.55	1
55.00	10	93.80	2	137.00	1	184.80	1
56.00	3	94.95	11	140.45	1	197.90	3
56.90	3	95.95	29	140.70	1	199.95	4
58.00	47	96.95	3	143.05	2	199.55	2
58.00	4	97.80	2	144.45	1	199.20	2
59.90	4	98.45	2	144.95	1	199.70	3
61.15	3	98.80	2	145.70	1	194.95	5
61.90	3	99.05	2	146.55	2	196.95	2
62.65	2	99.95	14	148.55	1	200.80	1
63.00	2	101.05	3	149.30	1	201.05	1
63.25	2	102.05	1	150.55	2	203.05	2
63.65	2	104.05	1	152.05	1	203.95	1
64.90	4	104.95	5	154.20	1	204.95	1
65.90	3	105.70	1	154.80	1	205.95	2
67.00	15	106.95	9	156.70	1	207.05	3
68.00	4	108.80	6	157.05	1	207.95	3
68.40	3	111.30	2	157.80	1	208.70	2
69.00	6	111.95	1	158.20	2	208.95	2
69.90	1	112.20	1	158.55	3	209.45	2
71.15	4	114.05	2	159.55	2	210.70	3
71.50	4	114.45	2	160.70	1	211.05	3
73.00	1	115.05	2	161.80	2	212.95	1
73.75	3	115.95	5	162.80	5	219.80	1
75.00	3	116.80	3	163.80	11	221.20	1
75.50	2	117.95	4	164.95	12	221.80	1
75.90	1	118.95	3	165.95	10	222.95	1
76.95	4	120.05	4	166.80	6	224.80	1
77.80	3	120.95	4	167.55	6	225.45	2
78.95	5	122.05	10	167.95	6	225.80	2
79.80	1	123.30	6	168.20	5	227.05	1
80.95	4	123.95	19	168.80	15	227.90	6
81.95	4	124.70	3	169.95	4	228.90	5
83.05	5	125.20	3	170.95	10	229.75	4
83.80	5	126.45	3	173.55	1	230.90	3
84.95	30	127.30	2	174.80	2	231.50	1
87.45	1	129.70	1	175.20	2	232.90	6

m/z	abund.	m/z	abund.	m/z	abund.	m/z	abund.
234.90	8	282.50	1	331.90	9	424.80	1
236.90	1	284.75	1	334.00	6	427.20	1
241.90	2	285.15	1	340.90	1	429.05	1
242.90	4	286.90	1	342.00	10	429.80	2
245.00	6	287.75	1	343.15	2	431.70	1
245.90	22	290.25	2	345.00	53	435.30	1
246.90	17	293.90	1	346.00	56	436.70	1
247.90	20	301.25	1	346.90	60	440.95	2
248.90	11	301.50	1	348.00	38	441.20	2
249.90	10	302.90	1	350.00	100	444.05	8
250.90	37	304.90	2	351.00	20	445.05	6
251.90	9	306.15	2	352.00	91	446.05	9
252.90	27	306.90	1	353.00	12	447.05	4
254.00	1	307.90	2	354.00	1	449.05	12
260.00	2	309.90	3	357.90	1	449.95	1
262.75	12	310.90	1	358.90	1	451.05	11
263.90	10	312.00	2	359.90	1	452.05	1
264.90	13	323.00	1	365.40	1	454.70	1
265.90	5	326.90	5	371.00	1	456.20	1
266.75	2	328.00	4	375.15	1	480.80	1
267.90	19	328.90	5	392.20	1	482.30	1
269.90	18	329.90	3	411.80	1	511.05	1
271.00	1	330.75	1	414.95	1	513.55	1
276.75	1						

TABLA 15

Tabla de Abundancias Relativas



51.00	3	91.00	2	135.00	1	187.00	1
52.00	3	92.00	1	137.00	1	189.00	1
53.00	5	93.00	1	138.00	1	197.00	1
54.00	2	94.00	1	141.00	1	198.00	3
55.00	3	95.00	1	142.00	1	199.00	2
56.00	2	96.00	2	143.00	1	200.00	2
57.00	1	97.00	1	144.00	1	201.00	2
58.00	5	98.00	1	145.00	1	202.00	2
59.00	1	99.00	2	147.00	1	203.00	1
60.00	1	100.00	4	148.00	1	204.00	2
61.00	1	101.00	1	149.00	1	205.00	1
62.00	1	102.00	1	151.00	1	206.00	1
63.00	2	103.00	1	153.00	1	214.00	1
64.00	1	104.00	1	154.00	1	215.00	1
65.00	2	105.00	1	155.00	1	216.00	2
66.00	2	106.00	1	156.00	1	217.00	1
67.00	3	107.00	3	158.00	10	218.00	2
68.00	2	109.00	1	159.00	3	219.00	1
69.00	2	110.00	1	160.00	9	220.00	1
70.00	1	111.00	1	161.00	3	222.00	1
71.00	1	112.00	1	162.00	6	223.00	1
72.00	2	114.00	1	163.00	2	224.00	2
73.00	1	115.00	1	164.00	3	225.00	1
74.00	1	116.00	1	166.00	3	226.00	1
75.00	1	117.00	1	167.00	1	227.00	1
76.00	1	118.00	1	169.00	1	229.00	1
77.00	2	119.00	1	173.00	1	230.00	1
78.00	1	120.00	1	174.00	1	237.00	1
79.00	2	121.00	2	175.00	1	238.00	2
80.00	1	122.00	4	176.00	1	239.00	1
81.00	2	124.00	3	177.00	1	240.00	11
82.00	1	125.00	1	178.00	1	241.00	13
83.00	1	126.00	1	179.00	1	242.00	11
84.00	5	128.00	1	180.00	1	243.00	10
85.00	6	129.00	1	181.00	1	244.00	6
86.00	2	130.00	1	182.00	1	245.00	4
87.00	1	131.00	1	183.00	1	246.00	2
88.00	1	132.00	1	184.00	1	247.00	2
89.00	1	133.00	1	185.00	1	248.00	2
90.00	1	134.00	1	186.00	1	254.00	1

255.00	1	300.00	3	345.00	11	417.00	1
256.00	1	301.00	2	346.00	9	418.00	1
257.00	1	302.00	3	347.00	16	419.00	1
258.00	16	303.00	1	348.00	12	423.00	1
259.00	11	304.00	1	352.00	1	425.00	1
260.00	10	305.00	1	353.00	1	426.00	1
261.00	8	306.00	1	354.00	1	427.00	1
262.00	3	307.00	1	355.00	1	439.00	11
263.00	3	308.00	1	356.00	2	440.00	30
264.00	2	311.00	1	357.00	1	441.00	26
265.00	2	312.00	1	358.00	1	442.00	16
266.00	3	313.00	1	359.00	1	443.00	8
267.00	1	321.00	1	360.00	1	444.00	3
280.00	1	322.00	4	361.00	1	445.00	4
281.00	1	323.00	4	362.00	1	446.00	6
282.00	5	324.00	4	363.00	1	447.00	4
283.00	4	325.00	4	364.00	3	448.00	1
284.00	3	326.00	3	365.00	2	462.00	1
285.00	3	327.00	1	366.00	1	463.00	1
286.00	2	328.00	1	367.00	1	464.00	1
287.00	1	329.00	1	368.00	1	465.00	1
288.00	1	330.00	1	396.00	1	471.00	1
289.00	1	340.00	100	397.00	1	499.00	1
290.00	1	341.00	95	398.00	1	500.00	1
296.00	1	342.00	82	399.00	1	501.00	1
297.00	1	343.00	69	400.00	1	502.00	1
298.00	2	344.00	8	416.00	1	503.00	1
299.00	3						

TABLA 16

Tabla de Abundancias Relativas



m/z	abund.	m/z	abund.	m/z	abund.	m/z	abund.
52.90	1	186.95	3	252.90	7	351.90	5
54.90	2	187.95	4	253.90	7	353.00	4
66.90	3	188.95	7	254.90	12	353.90	9
68.90	2	189.00	3	255.90	2	355.00	1
71.00	1	190.95	7	256.90	7	355.90	4
83.95	1	192.00	2	258.90	1	368.00	14
84.95	4	210.95	1	268.90	5	369.00	53
98.95	1	211.95	1	269.90	19	370.00	75
99.95	1	212.95	3	270.90	30	371.00	70
121.20	1	213.80	1	271.90	23	372.00	100
121.95	1	214.00	4	272.90	41	373.00	16
127.80	1	216.95	1	273.90	3	374.00	37
128.05	1	219.45	1	274.90	16	375.00	4
128.80	2	220.45	1	285.90	1	383.80	1
136.05	1	227.90	1	286.90	3	454.05	1
136.45	1	228.90	2	287.90	4	455.05	1
169.80	1	229.90	2	288.90	3	456.05	1
170.80	3	230.90	2	289.90	5	457.05	2
171.95	3	231.90	1	291.90	2	468.05	9
172.80	2	232.90	1	320.00	1	469.05	16
173.80	4	240.75	1	329.00	1	470.05	13
175.95	1	241.90	1	329.90	1	471.05	21
177.45	3	242.90	1	330.90	1	472.05	4
178.30	4	243.90	1	331.90	1	473.05	8
179.30	1	250.90	1	350.90	3	474.05	1
185.95	1	251.90	4				

TABLA 17

Tabla de Abundancias Relativas



m/z	abund.	m/z	abund.	m/z	abund.	m/z	abund.
110.00	2	129.00	2	152.00	1	180.00	1
111.00	3	130.00	2	153.00	2	185.00	1
112.00	2	132.00	2	154.00	1	188.00	1
113.00	2	133.00	1	155.00	1	195.00	1
114.00	2	134.00	1	156.00	49	197.00	1
115.00	4	135.00	2	157.00	2	200.00	1
116.00	2	136.00	1	158.00	7	238.00	9
117.00	4	138.00	2	161.00	5	255.00	5
118.00	3	139.00	1	162.00	2	256.00	20
119.00	9	140.00	1	163.00	1	258.00	1
120.00	6	141.00	2	164.00	1	280.00	10
121.00	11	142.00	1	165.00	1	337.00	1
122.00	16	143.00	2	168.00	1	330.00	100
123.00	4	145.00	1	169.00	1	339.00	14
124.00	5	146.00	1	171.00	1	340.00	15
125.00	2	147.00	1	172.00	1	437.00	25
126.00	2	149.00	2	173.00	4	438.00	1
127.00	2	151.00	1	174.00	3	439.00	1
128.00	3						

TABLA 18

Tabla de Abundancias Relativas

Gd(Acac)₃

m/z	abund.	m/z	abund.	m/z	abund.	m/z	abund.
51.00	3	98.00	1	214.00	6	287.00	1
52.00	1	100.00	3	215.00	2	293.00	1
53.00	7	105.00	1	216.00	5	294.00	1
54.00	1	107.00	2	217.00	1	295.00	2
55.00	5	109.00	1	218.00	1	296.00	3
56.00	2	120.00	1	228.00	1	297.00	2
57.00	1	121.00	1	229.00	3	298.00	4
58.00	6	122.00	2	230.00	4	300.00	2
59.00	1	123.00	1	231.00	3	311.00	1
60.00	1	124.00	2	232.00	5	312.00	1
62.00	1	127.00	3	234.00	4	313.00	2
63.00	2	128.00	4	235.00	2	314.00	3
64.00	1	129.00	2	236.00	2	315.00	1
65.00	1	147.00	1	237.00	1	316.00	2
66.00	1	148.00	1	238.00	3	318.00	2
67.00	5	149.00	1	239.00	1	320.00	1
68.00	1	162.00	1	240.00	3	322.00	1
69.00	3	163.00	1	241.00	1	324.00	2
70.00	1	164.00	1	242.00	1	325.00	2
71.00	2	169.00	3	244.00	1	326.00	2
72.00	1	170.00	3	251.00	1	327.00	3
73.00	1	171.00	5	252.00	2	329.00	2
74.00	1	172.00	7	253.00	9	334.00	1
75.00	1	173.00	5	254.00	15	335.00	6
77.00	2	174.00	8	255.00	13	336.00	8
78.00	1	175.00	1	256.00	17	337.00	7
79.00	2	176.00	6	257.00	6	338.00	11
81.00	1	177.00	1	258.00	12	339.00	2
82.00	1	187.00	1	259.00	4	340.00	10
83.00	1	188.00	1	260.00	1	341.00	1
84.00	1	189.00	2	268.00	1	342.00	1
85.00	7	190.00	3	269.00	1	350.00	1
86.00	1	191.00	2	270.00	3	351.00	1
88.00	1	192.00	3	271.00	10	352.00	16
91.00	1	194.00	2	272.00	15	353.00	66
92.00	1	198.00	1	273.00	10	354.00	89
93.00	1	200.00	1	274.00	17	355.00	79
95.00	1	211.00	3	275.00	1	356.00	100
96.00	3	212.00	4	276.00	12	357.00	22
97.00	1	213.00	4	277.00	1	358.00	81

m/z	abund.	m/z	abund.	m/z	abund.	m/z	abund.
359.00	9	440.00	1	453.00	16	456.00	2
360.00	1	442.00	1	454.00	14	457.00	15
438.00	1	452.00	11	455.00	19	458.00	2
439.00	1						

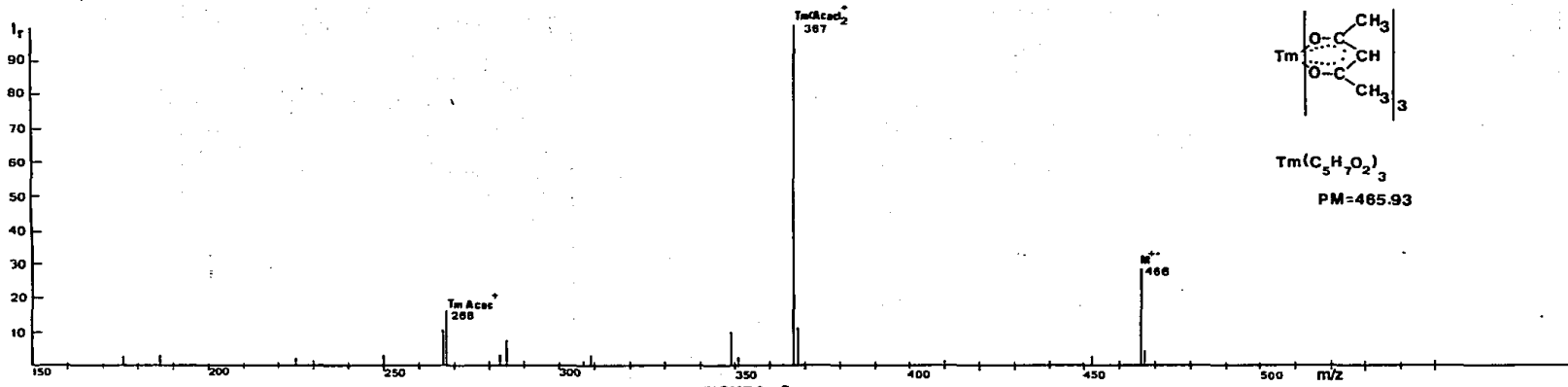


FIGURA 2

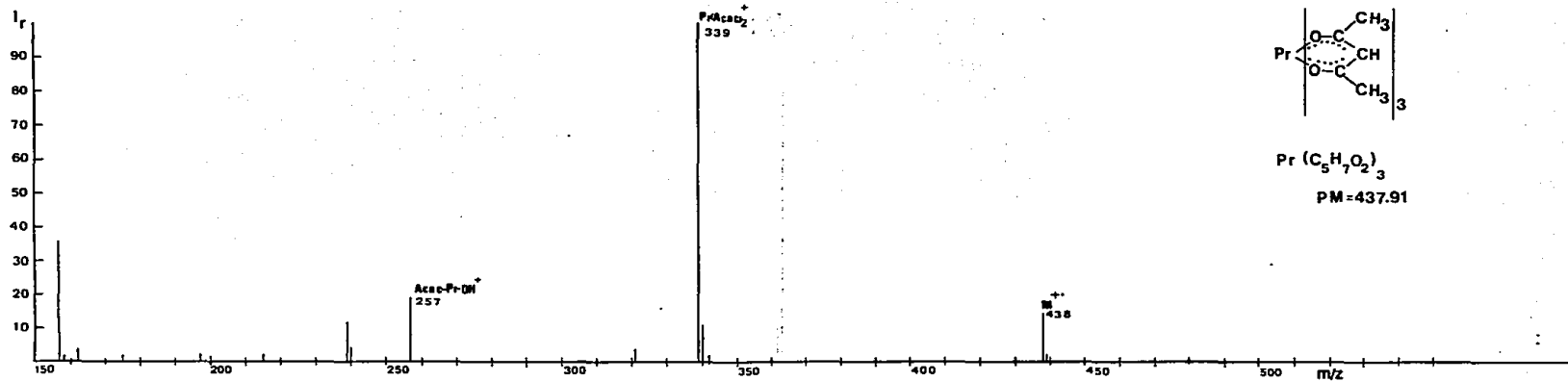
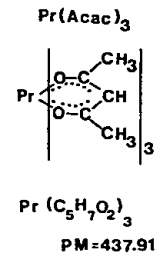


FIGURA 3



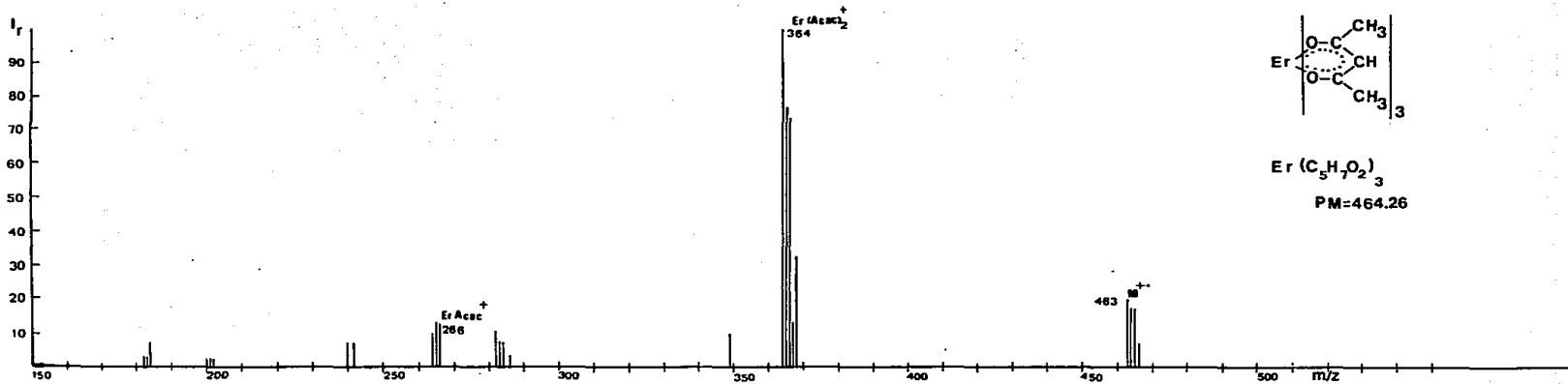
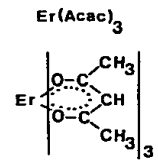


FIGURA 4



$Er(C_5H_7O_2)_3$
PM=464.26

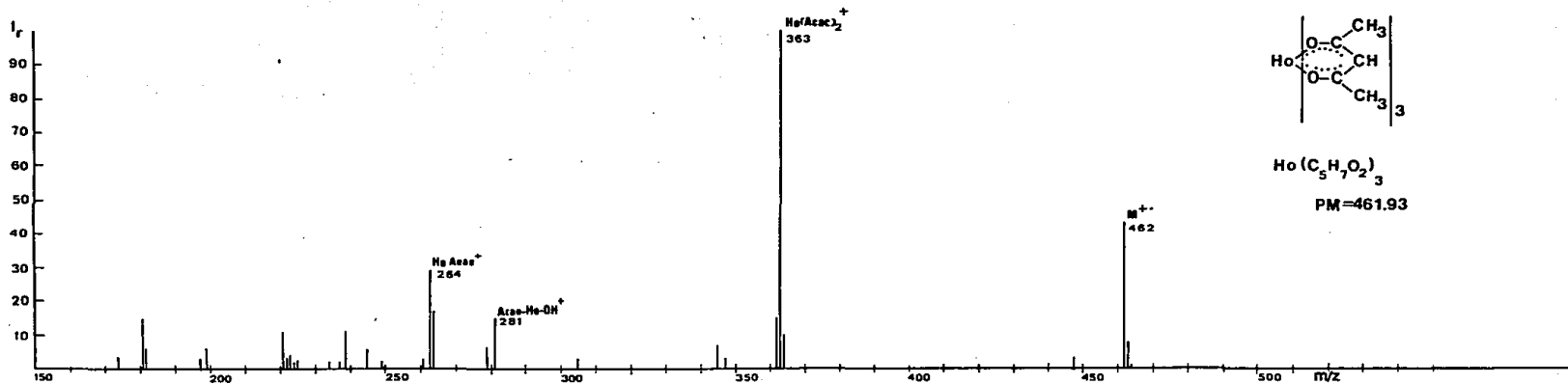


FIGURA 5

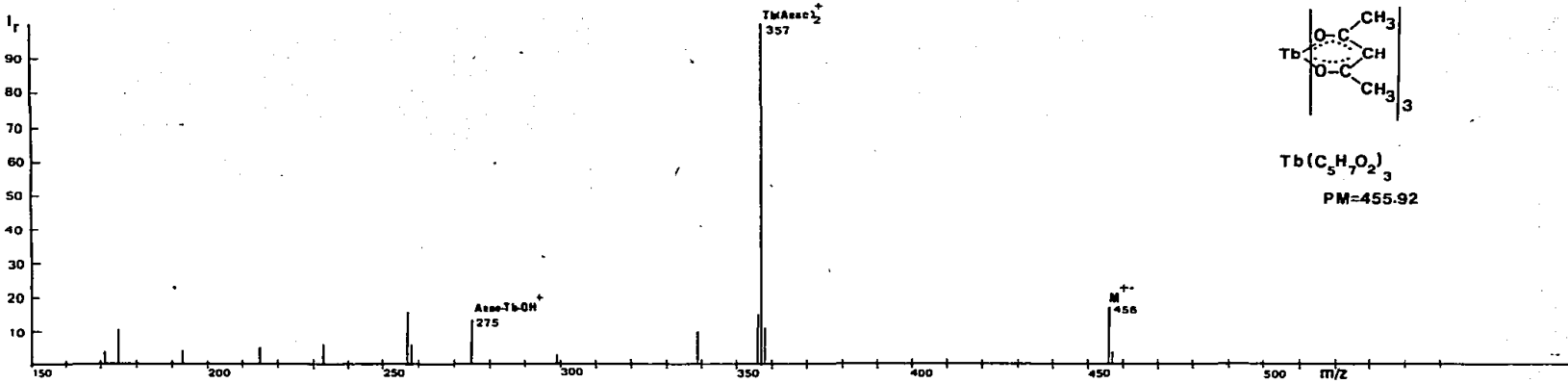
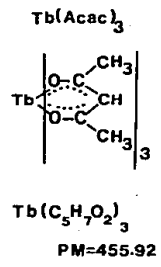


FIGURA 6



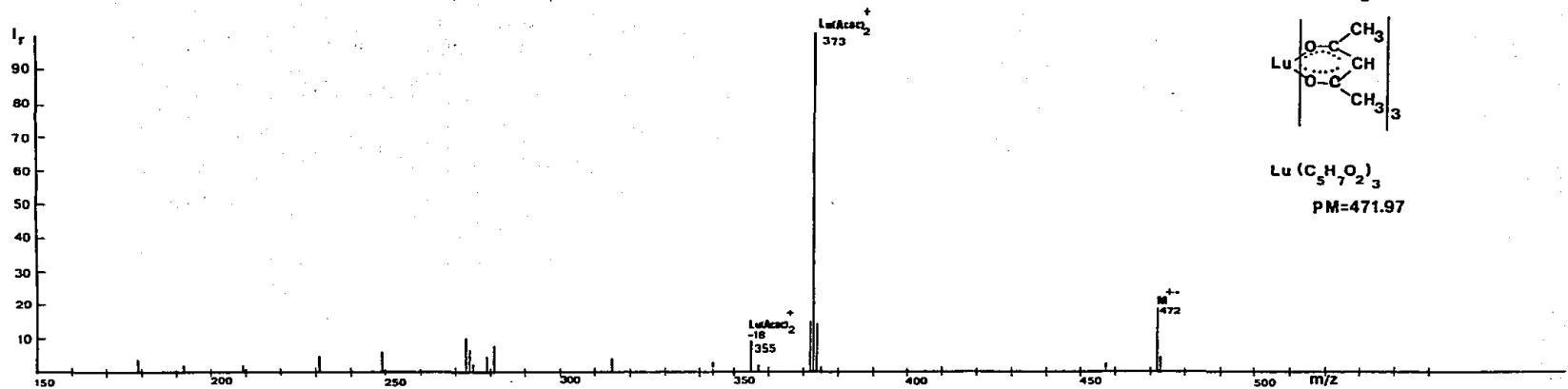
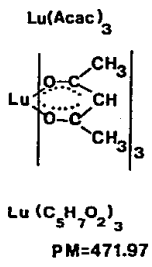


FIGURA 7



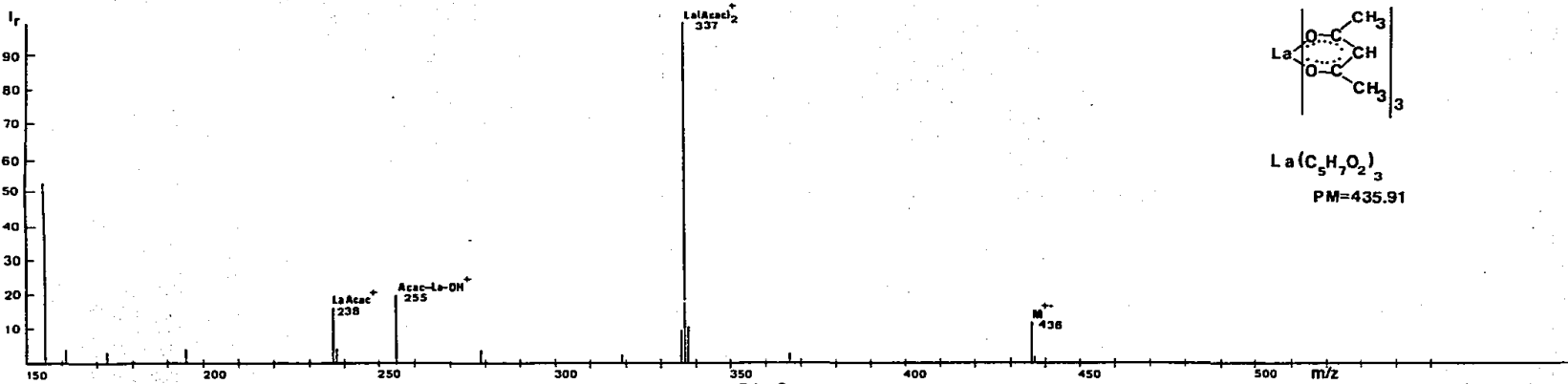
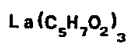
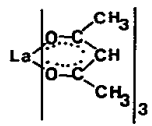
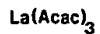
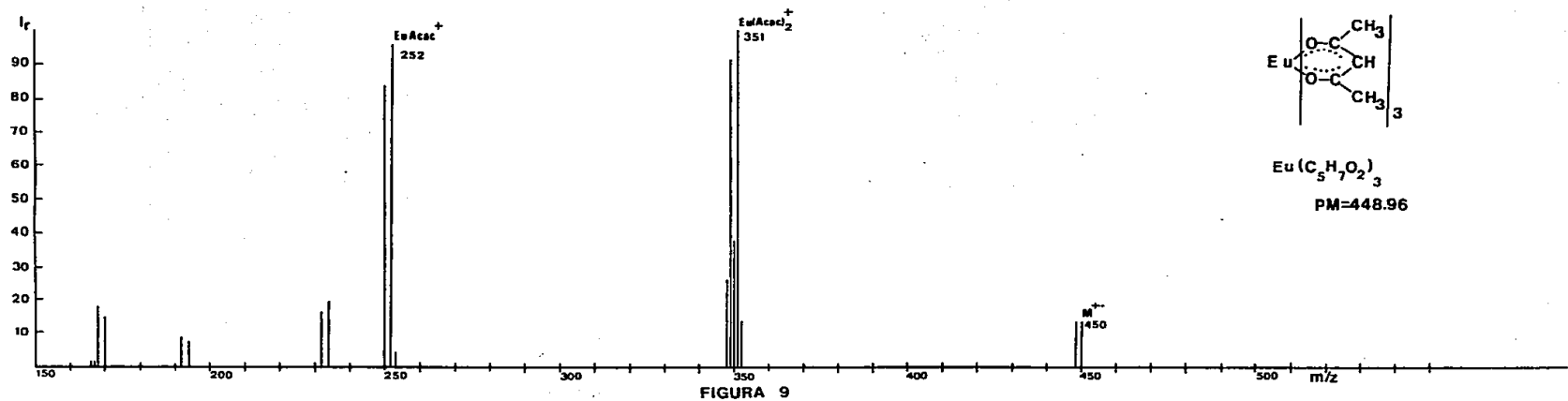


FIGURA 8



PM=435.91



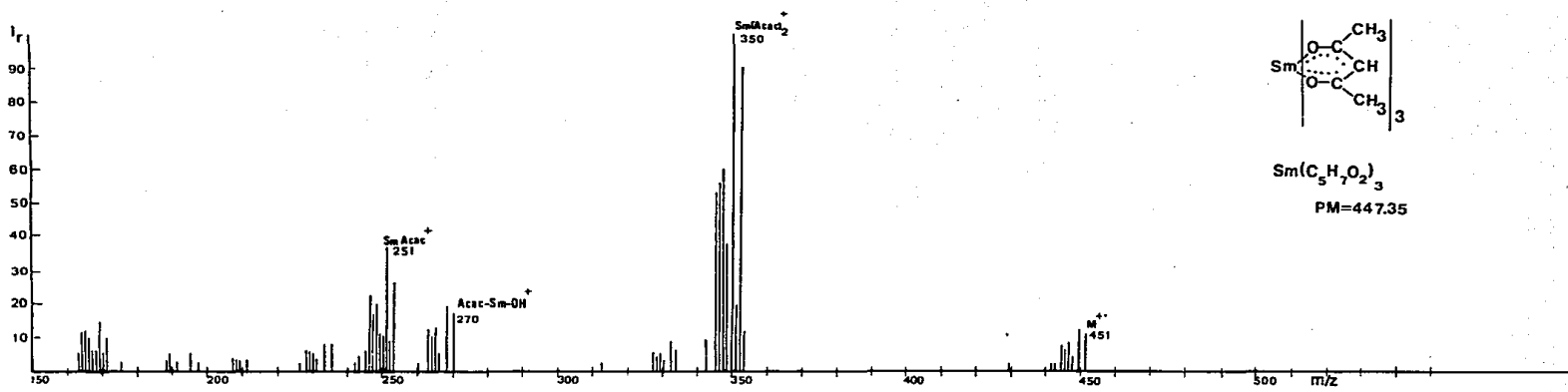
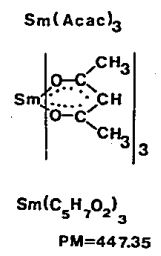


FIGURA 10



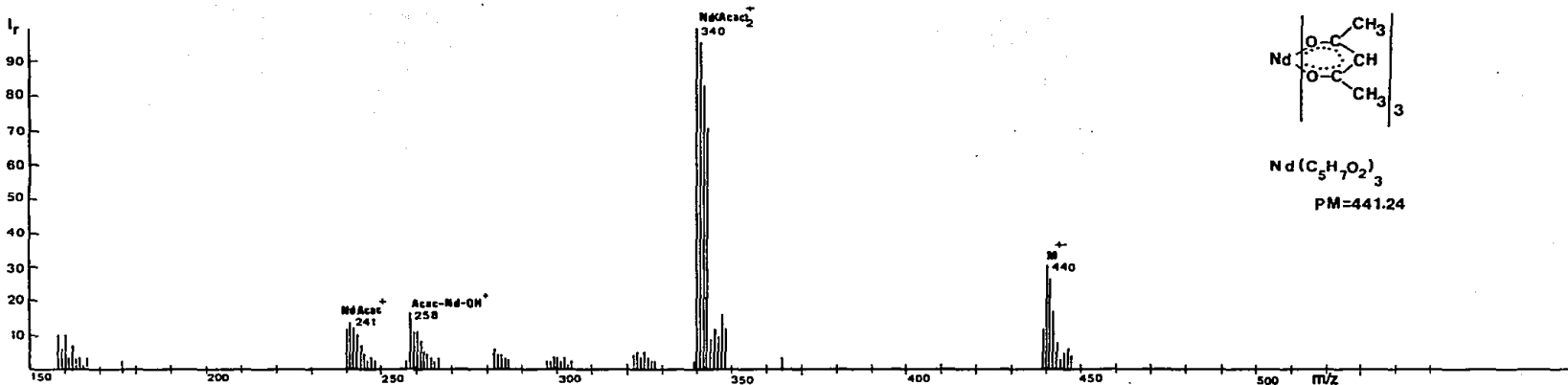
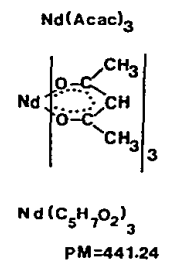


FIGURA 11



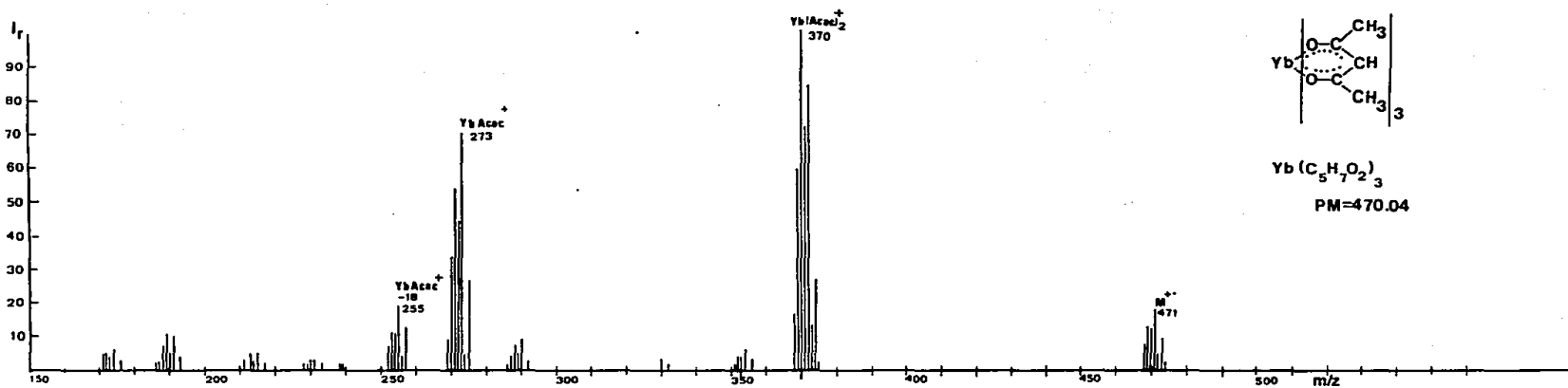
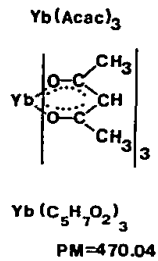


FIGURA 12



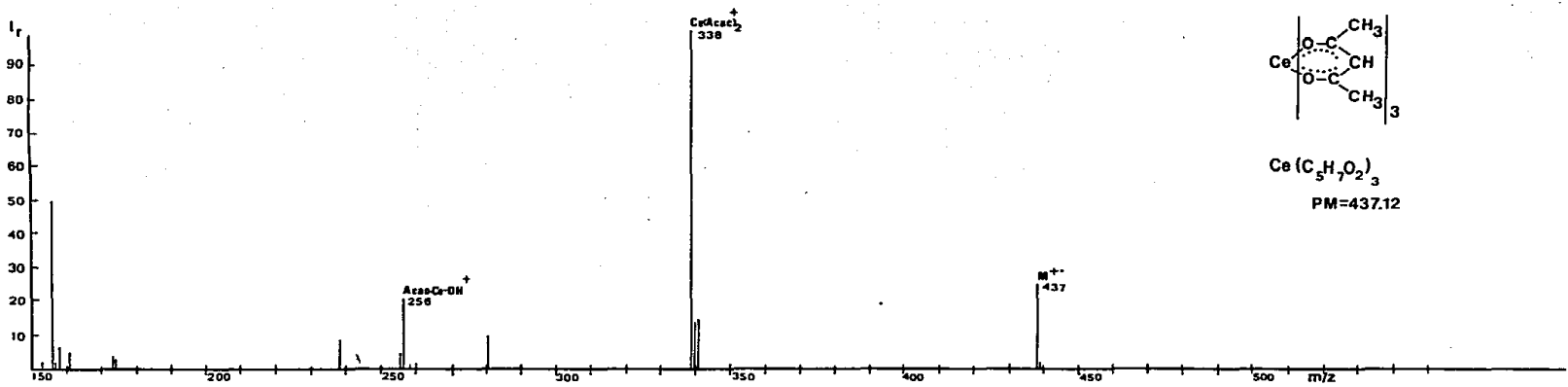
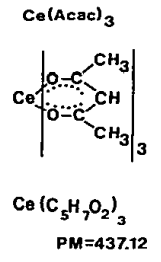


FIGURA 13



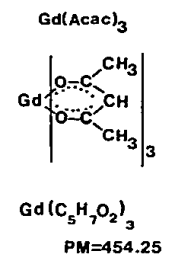
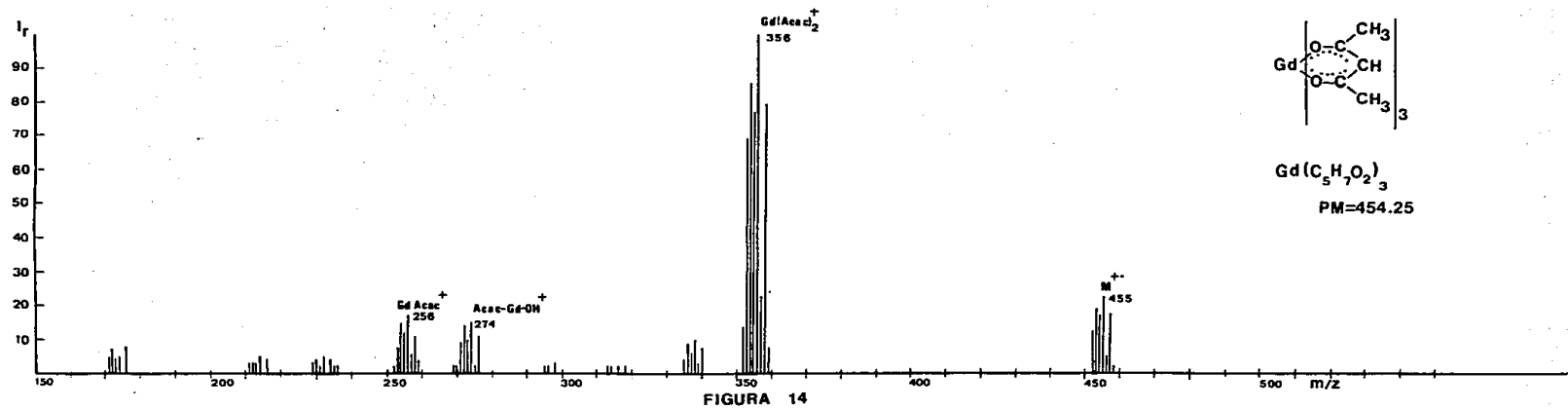


FIGURA 14

TABLA 20

Elemento	Isótopos Naturales	Abundancia Isotópica	Valencia	Señales Características (isótopos)	Fragmentos
Tm	169	100	+3	466	$\text{Tm}(\text{Acac})_3^+$
				367	$\text{Tm}(\text{Acac})_2^+$
				285	Acac-Tm-OH^+
				268	$\text{Tm}(\text{Acac})^+$
				267	$\text{Acac-Tm-OH}^+ -18$
				Pr	141
339	$\text{Pr}(\text{Acac})_2^+$				
257	Acac-Pr-OH				
240	$\text{Pr}(\text{Acac})^+$				
239	$\text{Acac-Pr-OH}^+ -18$				
157	Pr-O^+				

Elemento	Isótopos Naturales	Abundancia Isotópica	Valencia	Señales Características (isótopos)	Fragmentos
Er	162	0.13	+3		
	164	1.55			
	166	33.22		^{166}Er	$\text{Er}(\text{Acac})_3^+$
	167	23.39		^{167}Er	
	168	27.00		^{168}Er	
	170	14.71		^{170}Er	
				^{166}Er	$\text{Er}(\text{Acac})_2^+$
				^{167}Er	
				^{168}Er	
				^{170}Er	
				^{166}Er	Acac-Er-OH^+
		^{167}Er			

Elemento	Isótopos Naturales	Abundancia Isotópica	Valencia	Señales Características (isótopos)	Fragmentos
				¹⁶⁸ 284	
				¹⁷⁰ 286	
Ho	165	100.0	+3	456	Ho(Acac) ₃ ⁺
				363	Ho(Acac) ₂ ⁺
				362	Ho(Acac) ₂ ⁺ -1
				281	Acac-Ho-OH ⁺
				264	Ho(Acac) ⁺
				263	Acac-Ho-OH ⁺ -18
				181	Ho=O ⁺
Tb	159	100.0	+3	456	Tb(Acac) ₃ ⁺
			+4	357	Tb(Acac) ₂ ⁺

Elemento	Isótopos Naturales	Abundancia Isotópica	Valencia	Señales Características	Fragmentos
				356	Tb(Acac) ₂ ⁺ -1
				339	Tb(Acac) ₂ ⁺ -18
				275	Acac-Tb-OH ⁺
				257	Tb(Acac) ⁺ -1
				175	Tb=O
Lu	175	97.43	+3	¹⁷⁵ 472	Lu(Acac) ₃ ⁺
	176	2.59		373	Lu(Acac) ₂ ⁺
				372	Lu(Acac) ₂ ⁺ -1
				355	Lu(Acac) ₂ ⁺ -18
				291	Acac-Lu-OH ⁺
				274	Lu(Acac) ⁺

Elemento	Isótopos Naturales	Abundancia Isotópica	Valencia	Señales Características (Isótopos)	Fragmentos
				273	Acac-Lu-OH ⁺ -18
La	138	0.089	+3		
	139	99.91		¹³⁹ 436	La(Acac) ₃ ⁺
				337	La(Acac) ₂ ⁺
				336	La(Acac) ₂ -1 ⁺
				255	Acac-La-OH ⁺
				238	La(Acac) ⁺
			237	Acac-La-OH ⁺ -18	
			155	La=O	
Eu	151	47.79	+3	¹⁵¹ 448	Eu(Acac) ₃ ⁺
	153	52.21	+2	¹⁵³ 450	

Elemento	Isótopos Naturales	Abundancia Isotópica	Valencia	Señales Características (isótopos)	Fragmentos
				$^{151}_{349}$	$\text{Eu}(\text{Acac})_2^+$
				$^{153}_{351}$	
				$^{151}_{348}$	$\text{Eu}(\text{Acac})_2^{+-1}$
				$^{153}_{350}$	
				$^{151}_{250}$	$\text{Eu}(\text{Acac})^+$
				$^{153}_{252}$	
				$^{151}_{232}$	$\text{Eu}(\text{Acac})^{+-18}$
				$^{153}_{234}$	
Sm	144	3.03	+3		
	147	14.92		$^{147}_{444}$	$\text{Sm}(\text{Acac})_3^+$
	148	11.21		$^{148}_{445}$	

Elemento	Isótopos Naturales	Abundancia Isotópica	Valencia	Señales Características (isótopos)	Fragmentos
	149	13.81		¹⁴⁹ 446	
	150	7.39		¹⁵⁰ 447	
	152	26.84		¹⁵² 449	
	154	22.97		¹⁵⁴ 451	
				¹⁴⁷ 345	Sm(Acac) ₂ ⁺
				¹⁴⁸ 346	
				¹⁴⁹ 347	
				¹⁵⁰ 348	
				¹⁵² 350	
				¹⁵⁴ 352	
				¹⁴⁷ 263	Acac-Sm-OH ⁺

Elemento	Isótopos Naturales	Abundancia Isotópica	Valencia	Señales Características (isótopos)	Fragmentos
				¹⁴⁸ 264	
				¹⁴⁹ 265	
				¹⁵⁰ 266	
				¹⁶² 268	
				¹⁵⁴ 270	
				¹⁴⁷ 245	Sm(Acac) ⁺
				¹⁴⁸ 246	
				¹⁴⁹ 247	
				¹⁵⁰ 248	
				¹⁵² 250	
				¹⁵⁴ 252	

Elemento	Isótopos Naturales	Abundancia Isotópica	Valencia	Señales Características (isótopos)	Fragmentos
				¹⁴⁷ 228	Sm(Acac) ⁺ -18
				¹⁴⁸ 229	
				¹⁴⁹ 230	
				¹⁵⁰ 231	
				¹⁵² 233	
				¹⁵⁴ 235	
				¹⁴⁷ 164	Sm-OH ⁺
				¹⁴⁸ 165	
				¹⁴⁹ 166	
				¹⁵⁰ 167	
				¹⁵² 169	
				¹⁵⁴ 171	
				¹⁴⁷ 163	Sm=O ⁺

Elemento	Isótopos Naturales	Abundancia Isotópica	Valencia	Señales Características (isótopos)	Fragmentos
				¹⁴⁸ 164	
				¹⁴⁹ 165	
				¹⁵⁰ 166	
				¹⁵² 168	
				¹⁵⁴ 170	
				¹⁴² 439	⁺ Nd(Acac) ₃
				¹⁴³ 440	
				¹⁴⁴ 441	
				¹⁴⁵ 442	
				¹⁴⁶ 443	
				¹⁴⁸ 445	
				¹⁵⁰ 447	
				¹⁴² 340	⁺ Nd(Acac) ₂

Elemento	Isótopos Naturales	Abundancia Isotópica	Valencia	Señales Características (isótopos)	Fragmentos
----------	--------------------	----------------------	----------	------------------------------------	------------

¹⁴³ 341

¹⁴⁴ 342

¹⁴⁵ 343

¹⁴⁶ 344

¹⁴⁸ 346

¹⁵⁰ 348

¹⁴² 258

Acac-Nd-OH⁺

¹⁴³ 259

¹⁴⁴ 260

¹⁴⁵ 261

¹⁴⁶ 262

¹⁴⁸ 264

¹⁵⁰ 266

Elemento	Isótopos Naturales	Abundancia Isotópica	Valencia	Señales Características (isótopos)	Fragmentos
----------	--------------------	----------------------	----------	------------------------------------	------------

$^{142}_{241}$

Nd(Acac)⁺

$^{143}_{242}$

$^{144}_{243}$

$^{145}_{244}$

$^{146}_{245}$

$^{148}_{247}$

$^{150}_{249}$

$^{142}_{158}$

Nd=O

$^{143}_{159}$

$^{144}_{160}$

$^{145}_{161}$

$^{146}_{162}$

$^{148}_{164}$

$^{150}_{166}$

Elemento	Isótopos Naturales	Abundancia Isotópica	Valencia	Señales Características (isótopos)	Fragmentos
Yb	168	0.116	+3		
	170	3.35			
	171	14.32		¹⁷¹ 468	Yb(Acac) ₃ ⁺
	172	21.76		¹⁷² 469	
	173	16.37		¹⁷³ 470	
	174	31.22		¹⁷⁴ 471	
	176	12.86		¹⁷⁶ 473	
				¹⁷¹ 369	Yb(Acac) ₂ ⁺
				¹⁷² 370	
				¹⁷³ 371	
		¹⁷⁴ 372			
		¹⁷⁶ 374			
		¹⁷¹ 368	Yb(Acac) ₂₋₁ ⁺ 6		

Elemento	Isótopos Naturales	Abundancia Isotópica	Valencia	Señales Características (isótopos)	Fragmentos
					⁺ Acac-Yb-OH -18
				¹⁷² 369	
				¹⁷³ 370	
				¹⁷⁴ 371	
				¹⁷⁸ 373	
				¹⁷¹ 252	⁺ Yb(Acac) -18
				¹⁷² 253	
				¹⁷³ 254	
				¹⁷⁴ 255	
				¹⁷⁸ 257	
				¹⁷¹ 270	⁺ Yb(Acac)
				¹⁷² 271	
				¹⁷³ 272	

Elemento	Isótopos Naturales	Abundancia Isotópica	Valencia	Señales Características	Fragmentos
				174 273	
				176 275	
				171 188	Yb-OH ⁺
				172 189	
				173 190	
				174 191	
				176 193	
Ce	136	0.194			
	138	0.258			
	140	88.46		140 437	Ce(Acac) ₃ ⁺
	142	11.08		142 439	
				140 338	Ce(Acac) ₂ ⁺
				142 340	

Elemento	Isótopos Naturales	Abundancia Isotópica	Valencia	Señales Características (isótopos)	Fragmentos
				$^{140}256$	Acac-Ce-OH^+
				$^{142}258$	
				$^{140}238$	$\text{Ce}(\text{Acac})^+ -1$
				$^{140}156$	Ce-OH^+
Gd	152	0.20	+3		
	154	2.16			
	155	14.87		$^{155}452$	$\text{Gd}(\text{Acac})_3^+$
	156	20.56		$^{156}453$	
	157	15.70		$^{157}454$	
	158	24.77		$^{158}455$	
	160	21.79		$^{160}457$	
				$^{155}353$	$\text{Gd}(\text{Acac})_2^+$
				$^{158}354$	

Elemento	Isótopos Naturales	Abundancia Isotópica	Valencia	Señales Características (isótopos)	Fragmentos
----------	--------------------	----------------------	----------	------------------------------------	------------

157 355

158 356

160 358

155 352

Gd(Acac)⁺₂-1

156 353

157 354

158 355

160 357

155 271

Acac-Gd-OH⁺

156 272

157 273

158 274

160 276

Elemento	Isótopos Naturales	Abundancia Isotópica	Valencia	Señales Características (isótopos)	Fragmentos
				¹⁵⁵ 254	Gd(Acac) ⁺
				¹⁵⁶ 255	
				¹⁵⁷ 256	
				¹⁵⁸ 257	
				¹⁶⁰ 259	
				¹⁵⁵ 253	Acac-Gd-OH ⁺ -18
				¹⁵⁶ 254	
				¹⁵⁷ 255	
				¹⁵⁸ 256	
				¹⁶⁰ 258	
				¹⁵⁵ 171	Gd=O ⁺
				¹⁵⁶ 172	
				¹⁵⁷ 173	

4.3. Intervalo Lineal para un solo Compuesto.

Se prepararon tablas y gráficas de concentración de acetilacetato de Tulio contra área de la señal, utilizando el sistema de adquisición de datos por SCAN y por SIM ($m/z = 367$, $m/z = 466$) (Tablas 21 y 22; figuras 16,17 y 18).

Se obtuvo una buena correlación de los datos - por SCAN, aunque el número de puntos registrados es limitado y presenta una deficiente distribución. Para el caso de SIM se logró una mejor distribución de los puntos, así mismo se obtuvo un coeficiente de correlación mejor para el pico de mayor intensidad relativa ($m/z = 367$) que para el menor ($m/z = 466$).

TABLA 21

*** Calibration Table ***

TABLA DE CALIBRACION DE TULIO POR SCAN (3)

Last Update: 22 Jan 87 12:21 pm
 Reference Peak Window: 50.00 % of Retention Time
 Non-Reference Peak Window: 50.00 % of Retention Time
 Sample Amount: 0.000 Uncalibrated Peak RF: 0.000 Multiplier: 1.000

Ret Time Pk#	Signal Descr	Amt mg/ml	Lvl (Area)	Pk-Type	Partial Name
4.880 1	Total Ion	3.000	2 3319316		1
		3.700	3 3673937		
		10.00	1 23912201		

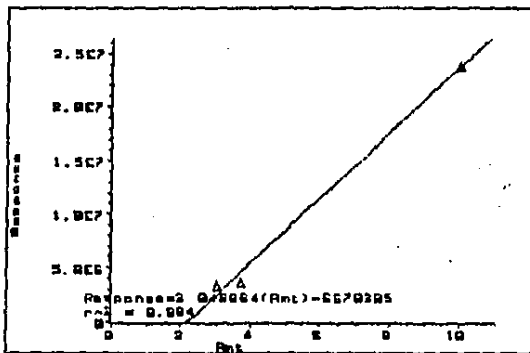


Figura 16

TABLA 22

Tabla de Calibracion por SIM para $Tm(Acac)_3$

*** Calibration Table ***

Last Update: 8 Jan 87 7:36 pm

Reference Peak Window: 75.00 % of Retention Time

Non-Reference Peak Window: 75.00 % of Retention Time

Sample Amount: 0.000 Uncalibrated Peak RF: 0.000 Multiplier: 1.000

Ret Time	PK#	Signal Descr	Amt mg/ml	Lvl	[Area]	PK-Type	Partial Name
6.401	1	Mass 367.00 amu	0.2300	4	160221	I	
			0.4600	3	2921242		
			0.9250	2	5237063		
			1.859	1	29350093		
6.404	2	Mass 466.00 amu	0.2300	4	333643	I	
			0.4600	3	641955		
			0.9250	2	884646		
			1.859	1	4760290		

Rango Lineal para $Tm(Acac)_2^+$

$m/z = 367$

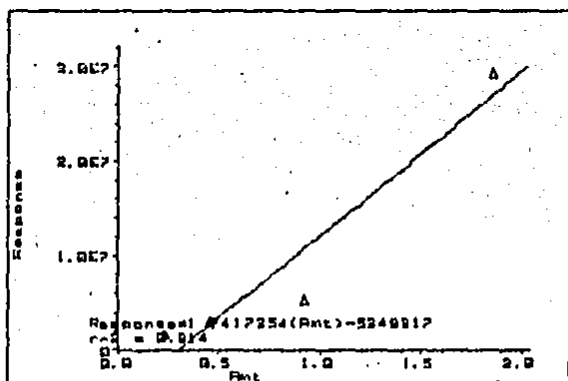


Figura 17

Rango Lineal para $T_m(\text{Acac})_3^+$

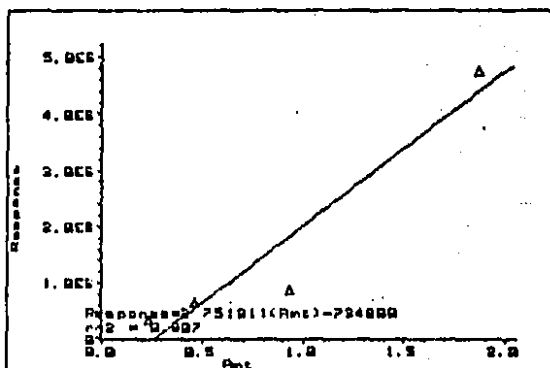


Figura 18

4.4 Intervalo Lineal para una Mezcla de Cuatro Compuestos.

En la Tabla 23 y figura 19 se presentan los resultados del registro de las señales correspondientes al ion molecular y al pico base de los acetilacetatos de Ho, Tb, Pr y Lu.

El promedio que se obtiene para esta disolución con relación a la cantidad mínima detectable es de 0.648 ± 0.037 mg de acetilacetato/ml de propanol con 50 microlitros de muestra. El coeficiente de correlación es mayor de 0.95 para todas las señales excepto para $m/z = 357$ que es de 0.912. La localización de los puntos registrados se distribuyó a lo largo de las rectas correspondientes.

Al efectuar la prueba de hipótesis para demostrar la correlación entre cantidad de muestra y área de la señal, se encontró que sí existe correlación con un intervalo de confianza del 95 %.

TABLA 23

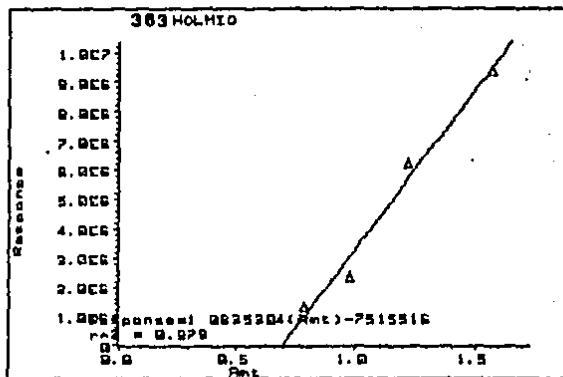
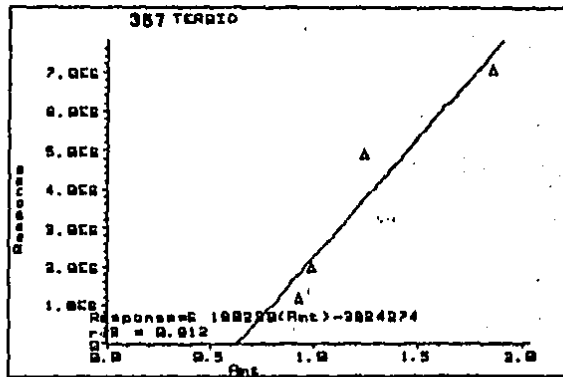
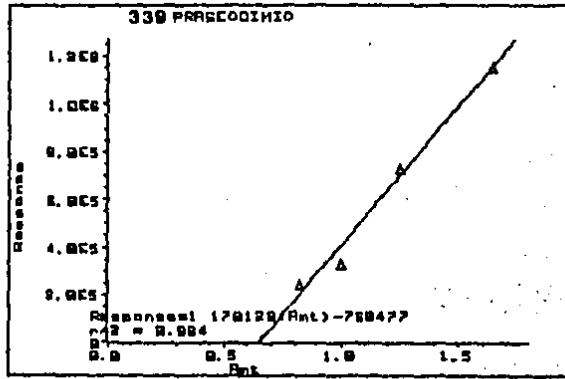
*** Calibration Table ***

TABLA DE CALIBRACION POR SIM (1),MEZCLA DE 4 TR

Last Update: 22 Jan 87 12:55 pm
 Reference Peak Window: 50.00 % of Retention Time
 Non-Reference Peak Window: 50.00 % of Retention Time
 Sample Amount: 0.000 Uncalibrated Peak RF: 0.000 Multiplier: 1.000

Ret Time	Pk#	Signal Descr	Ami	ng/ml	Lvl	[Area]	Pk-Type	Partial Name
4.768	1	Mass 373.00 amu	0.6950	11	5358252		1	LUTECIO
			0.6950	31	9792621			
			0.6950	1	21209807			
			0.6950	21	21518725			
			0.6950	11	773478			
4.770	2	Mass 374.00 amu	0.6950	31	1387983		1	LUTECIO
			0.6950	21	2958130			
			0.6950	1	2884418			
			0.6950	11	415095			
4.773	3	Mass 473.00 amu	0.6950	31	782141		1	LUTECIO
			0.6950	1	1152011			
			0.6950	21	1204628			
4.774	4	Mass 472.00 amu	0.6950	11	2181256		1	LUTECIO
			0.6950	31	4022897			
			0.6950	1	5715919			
			0.6950	21	6228060			
4.786	5	Mass 339.00 amu	0.8175	11	239932		1	PRASEODIMIO
			0.9952	31	330234			
			1.244	21	724285			
			1.635	1	1153530			
4.791	6	Mass 357.00 amu	0.9200	11	1179622		1	TERBIO
			0.9856	31	1970696			
			1.232	21	4886193			
			1.840	1	7078880			
			0.7850	11	1312483			
4.792	7	Mass 363.00 amu	0.9760	31	2341360		1	HOLMIO
			1.220	21	6199955			
			1.570	1	9395627			
			0.9200	11	310036			
4.795	8	Mass 456.00 amu	0.9856	31	501760		1	TERBIO
			1.232	21	997654			
			1.840	1	1634601			
			0.7850	11	536555			
4.800	9	Mass 462.00 amu	0.9760	31	953888		1	HOLMIO
			1.220	21	1791729			
			1.570	1	2654973			
			0.8175	11	22139			
4.821	10	Mass 438.00 amu	0.9952	31	25031		1	PRASEODIMIO
			1.244	21	52730			
			1.635	1	104593			

Rango Lineal para una Mezcla de Cuatro Compuestos



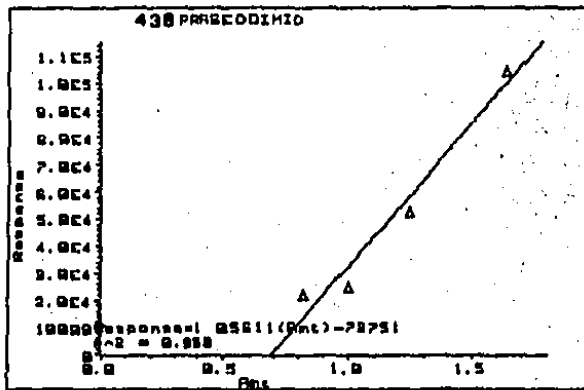
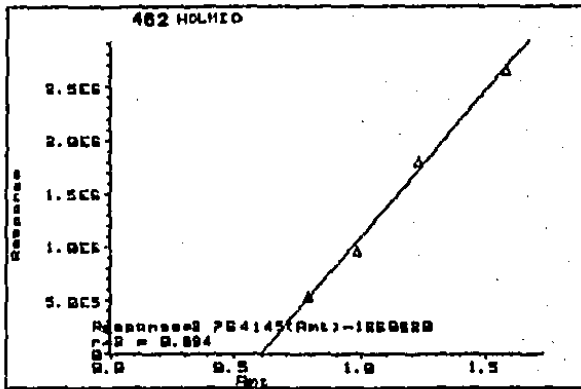


Figura 19

4.5. Resultados Cuantitativos para la Mezcla de 13 Acetilacetatos .

Se elaboró una tabla de calibración tomando como estándar interno al $\text{Lu}(\text{Acac})_3$. Utilizando esta tabla se obtuvieron las concentraciones de los acetilacetatos en una muestra problema, los resultados se muestran en la Tabla 24 .

Aunque para 3 valores de m/z (436,437 y 438), el sistema de la computadora no encontró las señales , ésto no constituye un problema grave ya que corresponden a elementos para los cuales se monitoreó simultáneamente otra señal mayor que sí fue detectada.

TABLA 24

*** Internal Standard ***

Operator: MA.AURORA
 Sample Info : IGUAL QUE M42
 Misc Info: IGUAL QUE M42
 Integration File Name : M42CI.1

14 Jan 87 7:00 pm

MEZCLA TOTAL CON ESTANDAR INTERNO LUTECIO

Last Update: 22 Jan 87 2:19 am

Reference Peak Window: 20.00 % of Retention Time

Non-Reference Peak Window: 20.00 % of Retention Time

Sample Amount: 0.000 Uncalibrated Peak RF: 0.000 Multiplier: 1.000

Peak	Int	Ret	Signal	Compound	Area	Amount
Num	Type	Time	Description	Name		
1		-----	Mass 436.00 amu			*** Not Found ***
2	BB	4.485	Mass 343.00 amu NO		215826	1.003 mg/ml
3	BB	4.553	336.70- 337.50 amu LA		485386	0.6448 mg/ml
4	BB	4.624	339.70- 339.50 amu PR		624717	0.5864 mg/ml
5	BB	4.678	337.70- 338.50 amu CE		407094	0.6538 mg/ml
6		-----	Mass 438.00 amu PR			*** Not Found ***
7	BB	4.670	Mass 357.00 amu TB		3003638	1.068 mg/ml
8	BB	4.589	Mass 454.00 amu GO		203447	1.072 mg/ml
9	BB	4.679	Mass 370.00 amu YB		2758529	1.093 mg/ml
10	BB	4.637	Mass 349.00 amu EU		1277952	0.9613 mg/ml
11	ISTD BB	4.701	Mass 373.00 amu LUTECIO		10099319	0.6950 mg/ml
12		-----	Mass 437.00 amu CE			*** Not Found ***
13	BB	4.600	Mass 347.00 amu SM		397673	0.7991 mg/ml
14	BB	4.673	Mass 367.00 amu TM		8233087	1.226 mg/ml
15	BB	4.675	Mass 363.00 amu HO		3990976	1.028 mg/ml
16	BB	4.591	Mass 354.00 amu GO		695659	0.9036 mg/ml
17	BB	4.677	Mass 365.00 amu ER		1912405	1.260 mg/ml

Error : Could not find Calibration Peak

No Peak of Calibration Peak #1's Description at 4.337 +/- 0.434 min.

Error : Could not find Calibration Peak

No Peak of Calibration Peak #6's Description at 4.520 +/- 0.452 min.

Error : Could not find Calibration Peak

No Peak of Calibration Peak #12's Description at 4.687 +/- 0.469 min.

Error: Could not find all Calibration Peaks

5. CONCLUSIONES.

5.1. Este procedimiento analítico permite determinar en forma diferenciada los lantánidos en una mezcla de los mismos, utilizando un espectrómetro de masas con fuente de impacto electrónico.

5.2. Con base en las cantidades detectadas se considera que el método es adecuado para la determinación de lantánidos en rocas y minerales.

5.3. El sistema de monitoreo selectivo de iones SIM posibilita la determinación individual de cada TR y aumenta la sensibilidad del método.

5.4. Partiendo de 10 g de muestra de roca y concentrando a 0.1 ml la disolución de los acetilacetonatos en propanol, el nivel de ruido del equipo permite detectar hasta 1 ppm por SCAN y hasta 0.325 ppm por SIM.

5.5. De acuerdo al intervalo lineal determinado, se considera adecuado registrar cantidades comprendidas entre 0.325 y 9.2 ppm.

5.6. Con un intervalo de confianza del 95 % se puede afirmar, que sí existe correlación entre las intensidades relativas de las señales monitoreadas y las concentraciones en los niveles estudiados.

5.7. La cantidad mínima detectable está en función de las intensidades relativas de las señales monito-

readas, ya que para que se detecten (considerando una altura del valle entre las mismas del 10 %), sus intensidades relativas deben ser mayores al 20 %.

5.8. En caso de que las intensidades relativas sean inferiores al 20 %, los errores pueden elevarse hasta el 30 %, lo cual se observó para Pr, La y Ce, cuyas señales llegan a traslaparse.

5.9. Si se concentra la muestra se logran elevar las intensidades relativas, ya que se ioniza una mayor cantidad de materia, con lo que se puede conseguir disminuir el error hasta aproximadamente el 1 %.

5.10. Se determinó una reproducibilidad del método del 95 %.

5.11. La elaboración y aplicación de los diagramas logarítmicos de predominancia de especies ha permitido determinar las condiciones precisas y explicar la síntesis de los acetilacetatos. En la revisión bibliográfica se encontraron pocas descripciones del método de preparación, en las cuales no se especifica con detalle y se reportan importantes diferencias en los rendimientos.

5.12. Cada espécimen mineralógico debe analizarse casuísticamente. En caso de esperar una concentración elevada de alguna TR, su concentración puede determinarse por otro procedimiento analítico (Titulación, absorción atómica)

y al efectuar el monitoreo eliminar la señal que le corresponda. De esta manera se evita su interferencia en otras señales vecinas. Otra posibilidad consiste en determinar al lantánido mayoritario por SCAN y al resto por SIM.

5.13. En el análisis de una roca puede partirse de 1 g de la misma, o bien en caso de que la cantidad de Tierras Raras fuera muy baja, tratar de igual forma 10 g de muestra.

5.14. El tratamiento simultáneo de varias muestras reduce los tiempos de análisis, ya que la determinación en el espectrómetro es de alrededor de 15 minutos, incluyendo la integración de las señales y la obtención de los resultados cuantitativos.

5.15. Con este procedimiento analítico se eliminan los problemas de interpretación, tiempo de análisis, y falta de equipos, que se presentan en la espectrometría de masas con fuente de chispa. Cabe señalar que en laboratorios con mucha experiencia se han logrado precisiones con este último método de $\pm 3\%$, aunque es común tener rutinariamente valores de $\pm 30\%$ (Roboz, 1967; Ahearn, 1966; Taylor y Gorton, 1977).

5.16. Para los estudios geoquímicos el número de TR determinadas y la exactitud obtenida, se consideran aceptables y permiten la utilización de los resultados.

PROPUESTA DE METODOLOGIA PARA EL ANALISIS DE UNA ROCA

Preparar la disolución de la roca como se detalla a continuación .

Pesar 1 gramo de la muestra molida(a -180 mallas), colocarlos en un vaso de teflón, añadir 10 ml de HClO_4 y 30 ml de HF, y calentar hasta llevar a sequedad sobre una parrilla, continuar el calentamiento hasta observar la emisión de vapores blancos de HClO_4 . El residuo se disuelve en 10 ml de HClO_4 y 200 ml de agua destilada y se afora a 250 ml. Esta es la disolución "B".

De la disolución "B" se toma una alícuota de 100 ml y se cambia el medio perclórico por clorhídrico evaporando a sequedad y añadiendo HCl 1N. Realizar este procedimiento 3 veces y evaporar hasta que restan 5 ml. de solución en HCl, filtrar y recibir el filtrado en la celda de reacción. Añadir solución de NaOH 1N hasta elevar el pH a 3, efectuar esto con agitación y agregar NH_3 1N hasta alcanzar un valor de pH = 6.2.

Se prepara una disolución de acetilacetato de amonio, pesando 3.0 g de acetilacetona recién destilada y añadiendo 3.0 ml de NH_3 1N(Observar la desaparición de las gotitas de acetilacetona).

Agregar a la disolución de la muestra que se encuentra en la celda de reacción 0.5 ml de una disolución acuosa al 10 %p/v de LuCl_3 . Enseguida añadir con una pipeta Pasteur poco a poco y con agitación la solución de acetilacetato de amonio, cuidando de que el pH no suba de 6.5, añadir si es necesario HCl 1N; cuidar que el volumen de reacción no exceda de 15 ml. Dejar en agitación la disolución con el precipitado por 24 horas, manteniendo tapada la celda de reacción. Filtrar a través de un filtro de vidrio sinterizado. Colocar el filtro -- con el precipitado en un desecador con sílica-gel al vacío, dejarlo por 24 horas.

Disolver el precipitado del filtro en la mínima cantidad de propanol y aforar a 1 ml (0.5, 0.1ml).

Analizar esta disolución por Espectrometría de masas lo más pronto posible. (antes de 3 días).

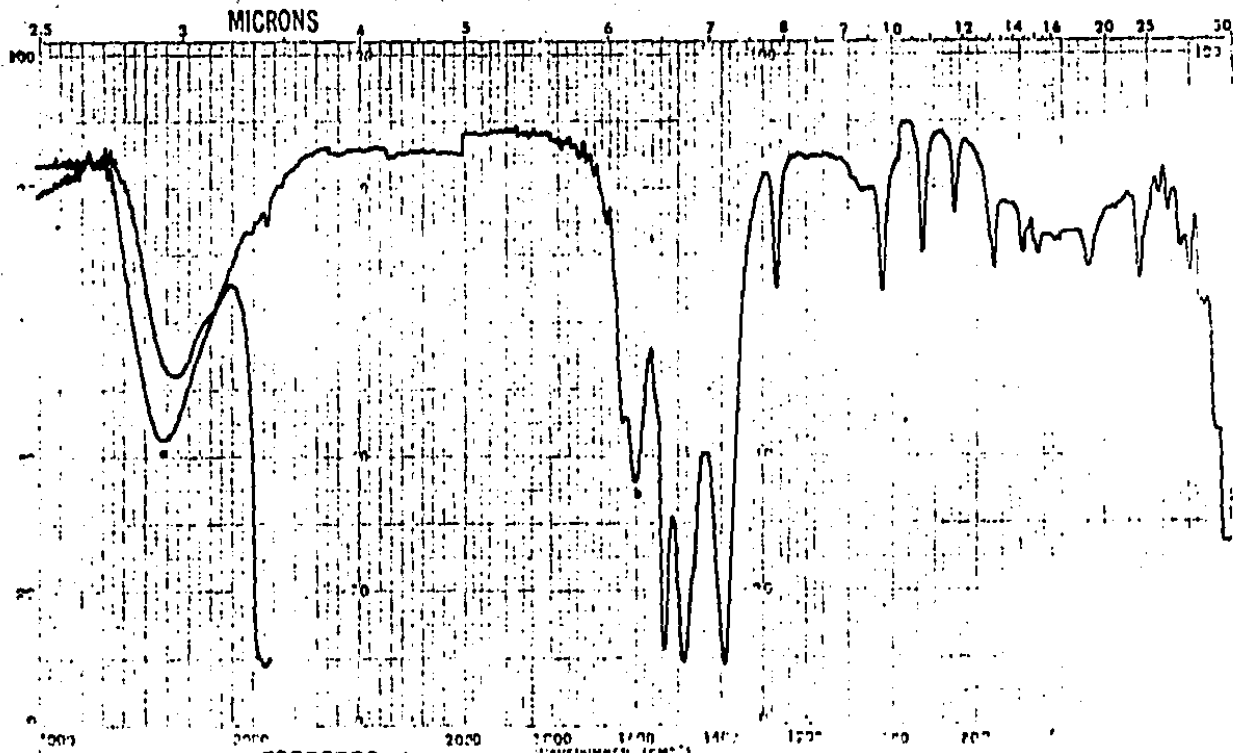
Procedimiento de Análisis por Espectrometría de Masas.

Colocar 50 microlitros de la solución anterior en un portamuestras con capacidad de 25 microlitros, tomando porciones de 10 microlitros con una microjeringa y dejándolos evaporar. Introducir el portamuestras en el espectrómetro de masas (de fuente de impacto electrónico y sistema de introducción directa). Calentar la sonda de introducción (probe) en forma balística de 25 a 350 °C, manteniendo la temperatura de la cámara de ionización a 300 °C.

Mediante el sistema de adquisición de datos por SIM monitorear las siguientes señales : 343 (Nd), 337 (La), 338 (Ce), 339 (Pr), 357 (Tb), 454 (Gd), 370 (Yb), 349 (Eu), 373 (Lu), 347 (Sm), 367 (Tm), 363 (Ho), 354 (Gd), 365 (Er).

Integrar las señales monitoreadas, y obtener las concentraciones de cada una de las tierras raras, utilizando una tabla de calibración preparada previamente con una mezcla de concentraciones conocidas, y considerando como estándar interno al lutecio.

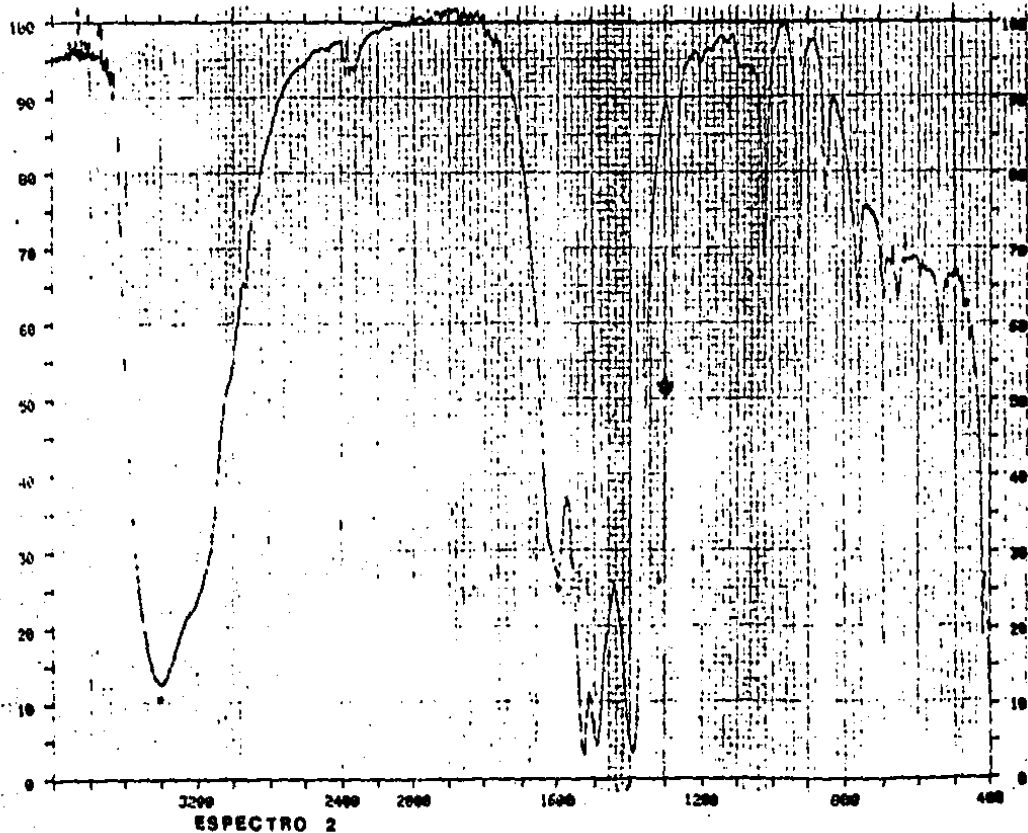
ANEXO I



ESPECTRO 1

NAME: <i>Na (Ave)₃ silico</i> <i>al. silico. phos. + 6.2</i> <i>Na silico. phos.</i> ORIGIN: <i>La Aurora</i>	SOLVENT: <i>100%</i>	SCAN: <i>12</i>	SINGLE B.
	CONC.	MIT: <i>12</i>	T.D. SPEED.
CELL PATH	OPERATOR: <i>Silvic</i>	DATE: <i>9/12/60</i>	NO. OF R.
REFERENCE: <i>air</i>	DATE: <i>9/12/60</i>	DATE: <i>9/12/60</i>	SCANS*
PREPARED BY	DATE: <i>9/12/60</i>	DATE: <i>9/12/60</i>	FILE NO: <i>74073</i>

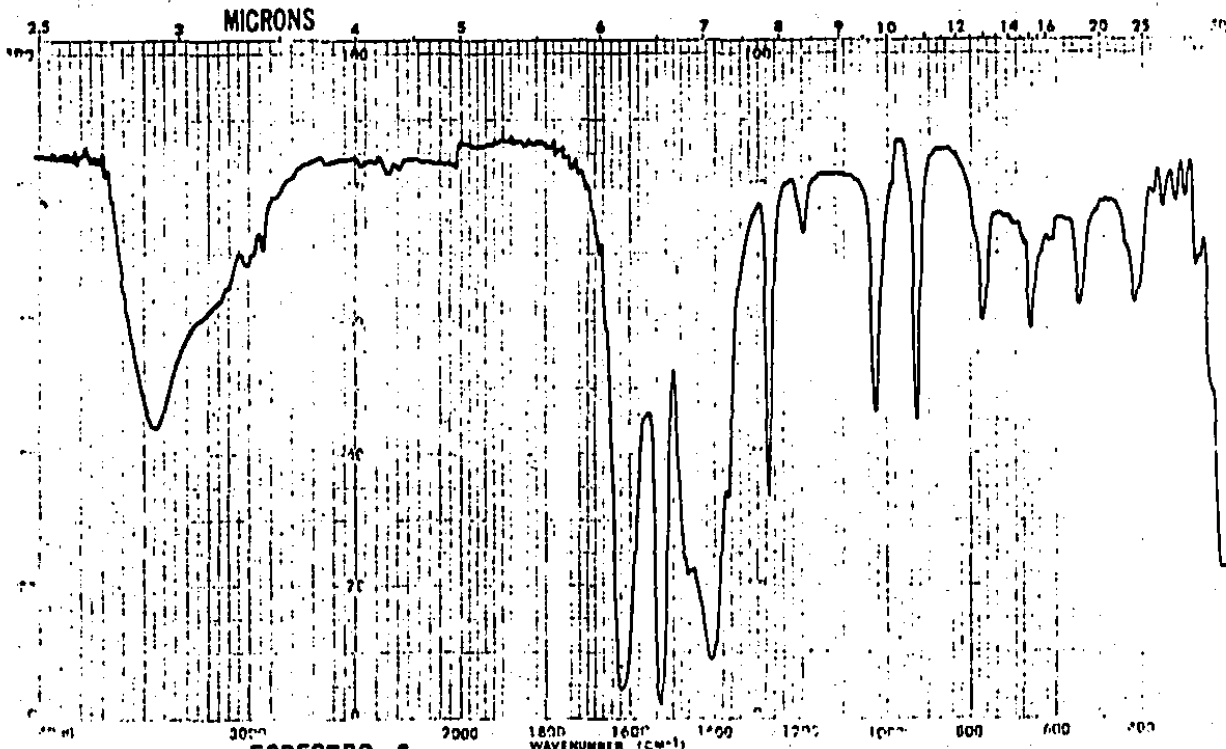
pastika



PEAK THRESHOLD = 2.00
CH-1

Wavenumber (cm⁻¹)	Transmittance (%)
3894.0	95.25
3844.0	95.30
3825.0	95.34
3772.0	95.38
3735.0	94.69
3679.0	89.88
3397.0	12.73
2372.0	93.19
2358.0	93.19
1593.0	27.05
1529.0	3.50
1494.0	4.61
1387.0	3.69
1268.0	66.00
1020.0	69.00
925.0	71.56
848.0	75.04
757.0	62.41
694.0	61.76
656.0	63.97
575.0	57.50
419.0	19.10

W(CAR), después de calentar
a 110°C



ESPECTRO 3

SAMPLE *E.C. Arac*)
N/a Aurora.

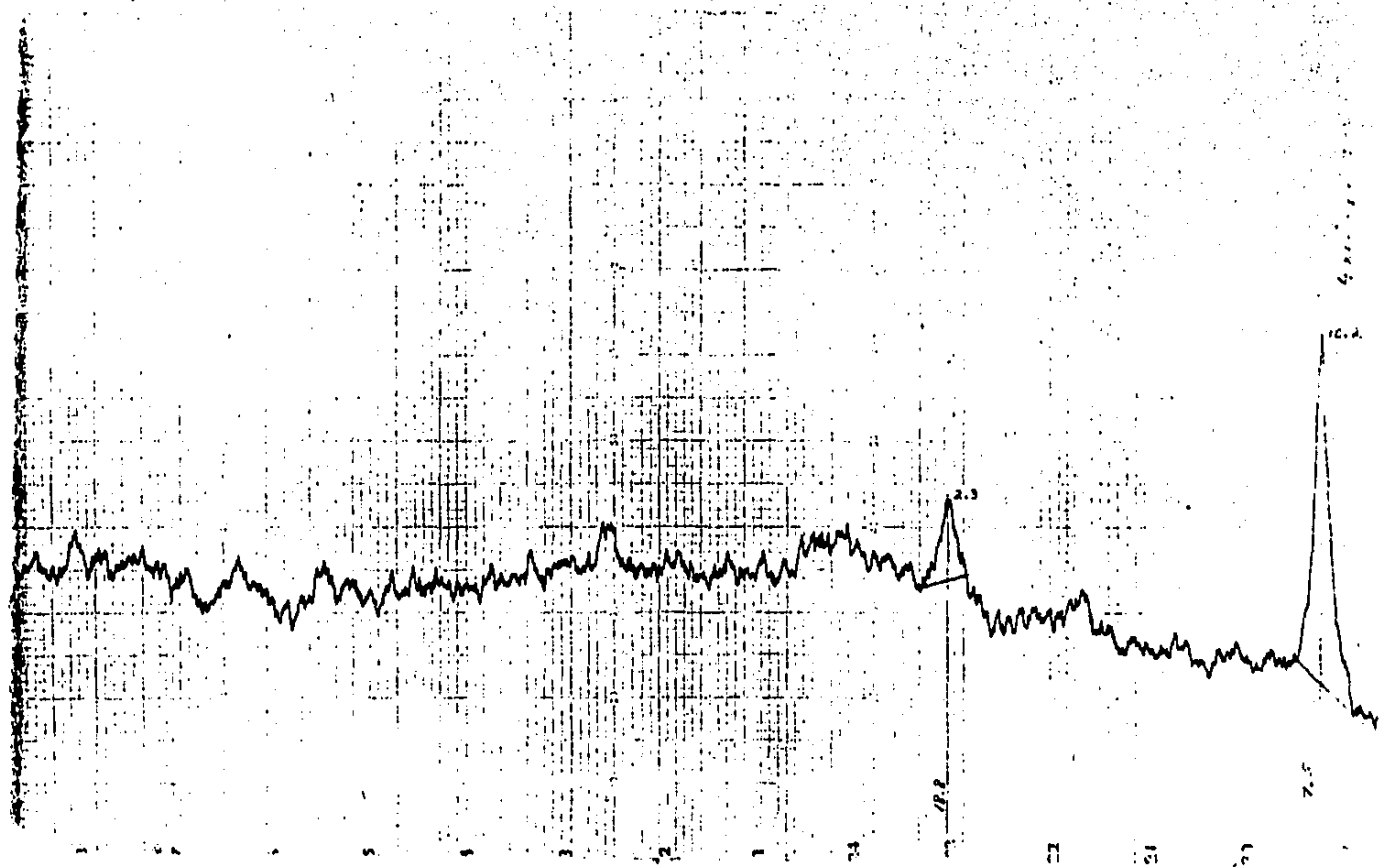
SOLVENT *KB*
 LONG
 CELL PATH
 REFERENCE *0.9%*
 DETERMIN ELEMENT

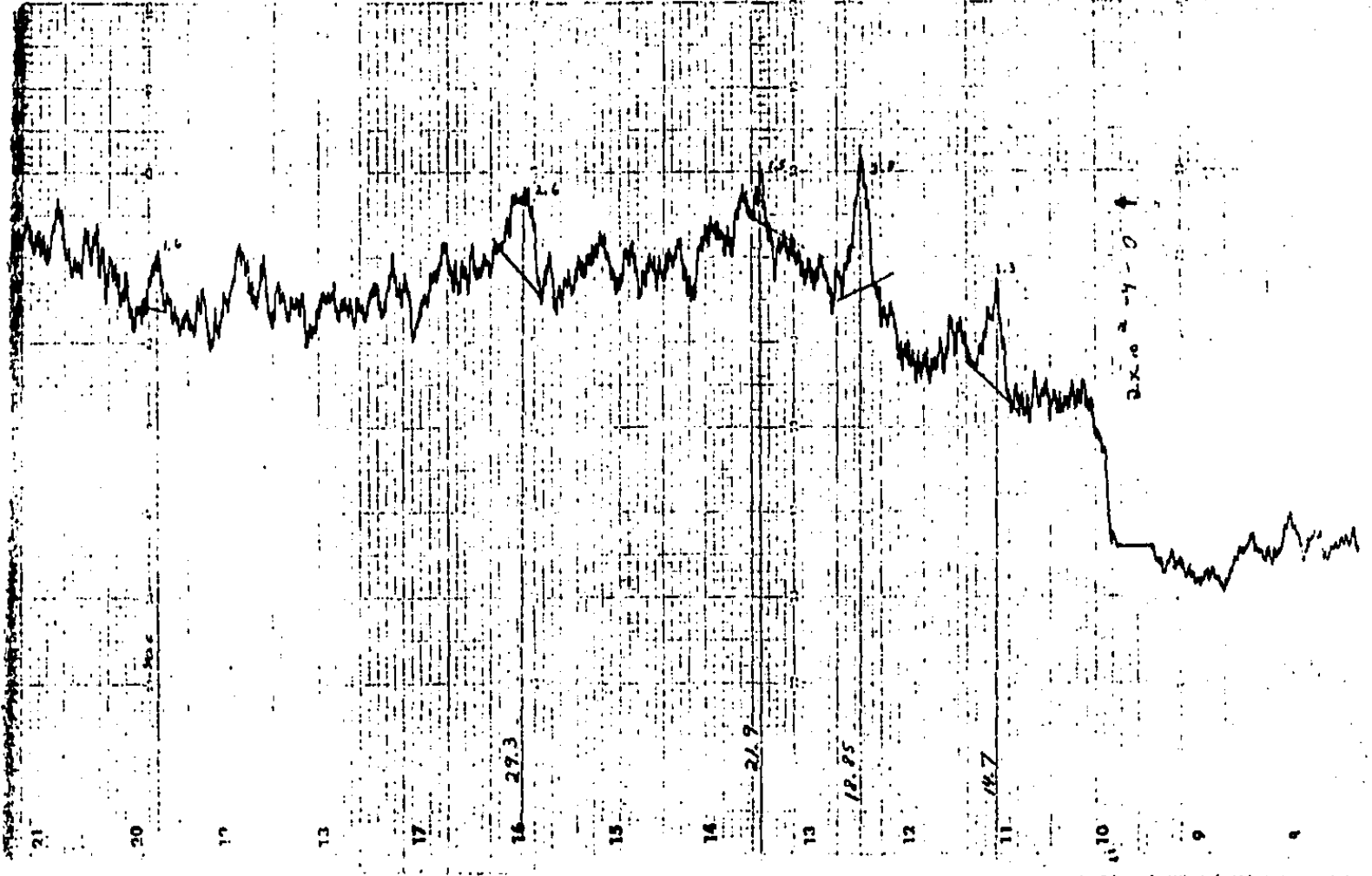
SCAN *12*
 SLIT *N*
 OPERATOR *S. Luis*
 DATE *20/IV/80*
 No. 5107-1000

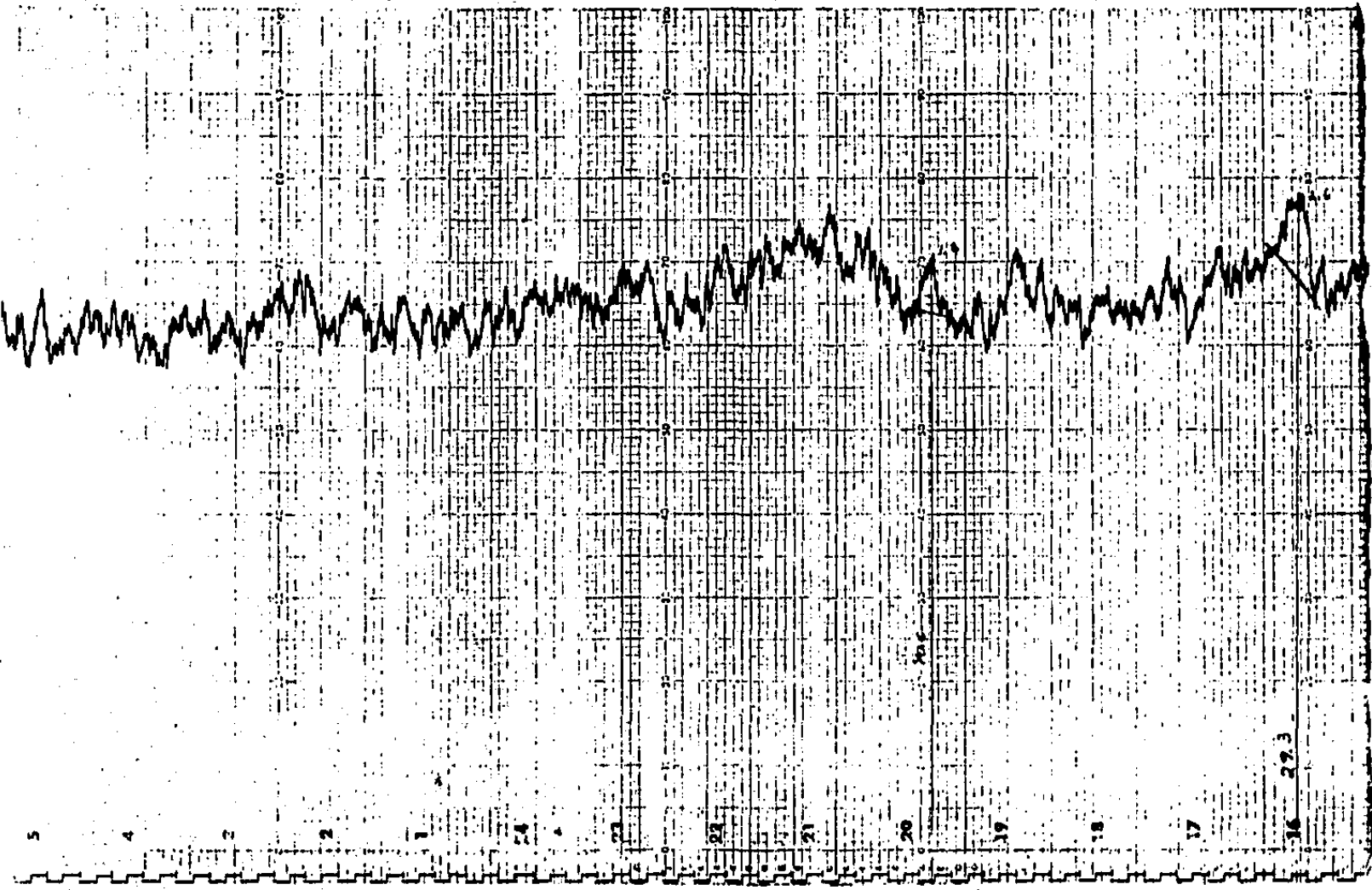
SINGLE
 T.O. SPEED
 ORD. IN
 T.COUNT
 REF. No. *15762*

REMARKS
pasilla

ANEXO II







Interpretación del Difractograma

2		sen	I/I_0	d	No.
7.5	3.75	0.065	1.000	11.850	1
18.8	9.40	0.163	0.186	4.720	2
14.7	7.35	0.128	0.160	6.020	3
21.9	10.95	0.189	0.070	4.075	4
29.3	14.65	0.253	0.130	3.045	5
40.6	20.30	0.347	0.078	2.220	6

Datos reportados en el Índice de Compuestos Inorgánicos
(Hanawalt, 1984).

$Nd(OH)_3$ 2.22_x 1.84_x 3.08_9

Datos Reportados en el Índice de Compuestos Orgánicos
(Hanawalt, 1981)

$Nd(Acac)_3 \cdot 2H_2O$ 11.1_x 8.15_8 7.43_6

6.- LITERATURA CONSULTADA.

Adler I. y Rose H.J.Jr.,1967. "X-Ray Emission Spectrography"
En: Morrison (Ed.), Trace Analysis Physical Methods. Inter-
science Publ., N.Y.m p.271-324.

Ahearn A.J. (Ed.),1966. Mass Spectrometric Analysis of So-
lids. Elsevier,Holanda, 175 p.

Allegre C.J. y Michard G.,1974. Introduction to Geochemis-
try. D.Reidel Publishing Co.,Holanda, p.59-78.

Baker P.E.,1982. "Evolution and Clasification of Orogenic -
Volcanic Rocks". En: R.S.Thorpe (Ed.), Andesites :Orogenic
Andesites and Related Rocks. John Wiley and Sons, p.11-22.

Bauer H.,Bland J.,Ross D.L.,1964. "Octacoordinate Chelates
of Lanthanides.Two Series of Compounds". J.Am.Chem.Soc., -
86, p.5125-5131.

Belcher R.,Majer J.R.,Perry R. y Stephen W.I.,1968. "Appli-
cation of the Integrated Ion Current Technique to the Study
of Rare-Earth Chelates". Ana.Chim.Acta,43, p.451-458.

Belcher R.,Majer J.,Perry R. y Stephen I.,1969."Volatile
Complex Chelates of Rare Earth and Alkali Metals". J.Inorg.
Nucl.Chem.,31, p.471-478.

Booker J.L. e Isenhour T.L.,1969. "Rapid Mass Spectrometric Determination of Chromium as Chromium (III) Hexafluoroacetyl-acetate" *Analytical Chemistry*, 41 (12), p.1705-1707.

Cameron K.L. y Cameron M.,1986. "Whole-rock/groundmass Differentiation Trends of Rare Earth Elements in High-Silica--Rhyolites". *Geochim.Cosmochim.Acta*, 50, p.759-769.

Cervantes Toledo F., 1983. Problemática de las Tierras Raras Voltamperometría por Redisolución Catódica del Cerio. Tesis, Químico, UNAM.

Coryell Ch.D.,Chase J.D. y Winchester J.W.,1963. "A Procedure for Geochemical Interpretation of Terrestrial Rare-Earth Abundance Patterns". *J.Geophys.Research*, 68 (2), p.559-566.

Cotton A.F.y Wilkinson G.,1980. *Química Inorgánica Básica*. Limusa S.A., México, p.143-184.

Chauvel C. y Jahn B.M.,1984. "Nd-Sr Isotope and REE Geochemistry of Alkali Basalts from the Massif Central, France". - *Geochim.Cosmochim.Acta*, 48, p. 102-109.

Cheng J.,Luo Q., Li X. y Tseng Y.,1982a. "Spectrophotometric Determination of Rare Earths in Ligand Buffer Masking Systems". En: McCarthy G.J., Silber H.B. y Rhyne J.J.,*The Rare Earths in Modern Science and Technology*. Plenum Press, --

N.Y., p. 513-516.

Cheng J., Yang K. y Chang Q., 1982b. "Spectrophotometric Determination of Trace Amounts of Copper in High-Purity Rare Earths with $\alpha, \beta, \gamma, \delta$ -Tetra-(4-trimethylammonium-phenyl)Porphine. En: McCarthy G.J., Silber H.B. y Rhyne J.J., The -- Rare Earths in Modern Science and Technology .Plenum Press, N.Y., p.517-520.

Date A.R., Gray A.L., 1985. "Determination of Trace Elements in Geological Samples by Inductively Coupled Plasma Source Mass Spectrometry". Spectrochimica Acta, 40 B(1/2), p.115-122.

DePaolo D.J., Wasserburg G.J., 1976. "Inferences About Magma Sources and Mantle Structure From Variations of $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$ ". Geophys.Res.Lett., 3 (12), p. 743-746.

Drake M.J. y Weill D.F., 1975. "Partition of Sr, Ba, Ca, Y, Eu^{2+} , Eu^{3+} , and other REE Between Plagioclase Feldspar and Magmatic Liquid: an Experimental Study". Geochim.Cosmochim.Acta, 89, p.689-712.

Flahaut, 1969. Les Elements des Terres Rares. Mason & Cie E-diteurs, Paris, 165 p.

Gerbeleu N.V. e Indrichan K.M., 1981. "The Use of Mass Spec-

trometry to Study Coordination Compounds". Russian Journal of Inorganic Chemistry, 26 (2), p.157-163.

Girod M. y Bailey D.K., Baker P.E., Fischer R.V., Maury - R., Rocci M., Schmincke H., Upton B.G., 1978. Les Roches Volcaniques Petrologie et Cadre Structural. Doin Ed., Paris, p.7-29, 75-93.

González R.J., 1956. Congreso Geológico Internacional XX Sesión Riqueza Minera y Yacimientos Minerales de México. Banco de México S.A., México, p. 327-328.

Grenthe I. y Fernelius C.W., 1960. "Stability Relationships Among the Rare Earth Acetylacetonates". J. Am. Chem. Soc., 82, p.6258-6260.

Hanawalt, 1981. Powder Diffraction File. Organic and Organometallic Phases Search Manual. Alphabetical and Formulae Indexes. JCPDS, E.U.A.

Hanawalt, 1984. Powder Diffraction File Inorganic Phases. Alphabetical Index. Chemical and Mineral Name. JCPDS, E.U.A.

Haskin L.A., Frey F.A., 1966. "Meteoritic Solar and Terrestrial Rare-Earth Distributions". Physics and Chemistry of the Earth, 7, p.167-316.

Haskin L.A., 1979. "On Rare-Earth Element Behaviour in Igneous Rocks". En: Ahrens L.H. (Ed.), Physics and Chemistry of the Earth, Vol.11. Proceedings of the Second Symposium, Paris, Mayo 1977. Pergamon Press, Londres, p.175-189.

Hawkesworth C.J., 1982. "Isotope Characteristics of Magmas Erupted Along Destructive Plate Margins". En: R.S.Thorpe - (Ed.), Andesites: Orogenic Andesites and Related Rocks. - John Wiley and Sons, N.Y., p.549-571.

Henderson P., Williams C.T., 1979. "Variation in Trace Element Partition (Crystal/Magma) as a Function of Crystal Growth Rate". En: Ahrens L.H. (Ed.), Physics and Chemistry of The Earth, Vol.11. Proceedings of the Second Symposium, Paris, Mayo 1977. Pergamon Press, Londres, p.175-189.

Herrera E., 1985. "Las Tierras Raras y sus Ambientes Geológicos con Referencia a México". Ier. Simposium Nacional Sobre la Química de las Tierras Raras y su Desarrollo en México. México (Resumen).

Hillebrand W.F. et al., 1953. Applied Inorganic Analysis. - John Wiley, N.Y., 1034 p.

Hulet E.K. y Bodé D.D., 1972. "Separation Chemistry of the Lanthanides and Transplutonium Actinides". En: Bangnall K.

W. (Ed.), Lanthanides and Actinides. Butterworths, Londres, p.2-41.

Jackman J.R. y Trethewey W.H.,1982. "Trends in Rare Earth Metal Consumption for Steel Applications in the 1980's. - En: McCarthy G.J., Silber H.B. y Rhyne J.J. (Ed.). The Rare Earths in Modern Science and Technology. Plenum Press, N.Y., p.537-546.

Jakes P.,Taylor S.R.,1974. "Excess Europium Content in Precambrian Sedimentary Rocks and Continental Evolution". -- Geochim.Cosmochim.Acta, 38, p.739-745.

Jenkins A.E. y Majer J.R.,1967. "Mass Spectrometry of Metal Chelates-I.Detection in the Picogram Scale". Talanta,14, - p.777-783.

Karraker D.G.,1970."Coordination of Trivalent Lanthanide Ions". Journal of Chemical Education. 47(6),p.424-430.

Koehler J.M. y Bos W.G.,1968. "A Novel Synthesis of Some - Anhydrous Rare Earth Acetylacetonates". Chem.Abstr.68, --- 45680s. Inorg.Nucl.Chem.Lett., 3(12), p.545-548 (1967).

Laufer F.P.,1986. "El Empleo de Surfactantes en la Determinación Espectrofotométrica de Tierras Raras.II Simposium Nacional Sobre la Química de las Tierras Raras y su Desarrollo

en México. México. (Resumen).

Litzow M.R. y Spalding T.R., 1973. "Mass Spectrometry of Inorganic and Organometallic Compounds" En: Lapper M.F. (Ed.), Physical Inorganic Chemistry. Monograph 2. Elsevier Scientific Publ. Co., Amsterdam, p.563-580.

Livingstone S.E. y Zimmermann W.A., 1976. "Mass Spectral Studies of Lanthanide Chelates. II. Lanthanide Chelates of --- Three Fluorinated -Diketonates" Aust.J.Chem., 29, p.1845-1850.

Lyle S.J. y Witts A.D., 1970. " A Critical Examination of - Some Methods for the Preparation of Tris and Tetrakis Diketonates of Europium (III)". Inorganica Chimica Acta, 5 (3), p.481-484.

MacDonald C.G. y Shannon J.S., 1966. "Mass Spectrometry and Structures of Metal Acetylacetonate Vapours". Aust.J.Chem., 19, p.1545-1566.

McKay G.A., 1986. "Crystal/Liquid Partitioning of REE in Basaltic Systems : Extreme Fractionation of REE in Olivine. Geochim.Cosmochim.Acta, 50, p.69-79.

Moeller T. y Ulrich W.F., 1956. "Observations on the Rare - Earths -LXVII. Some Observations on the Absorption Spectra

- of Non-Aqueous Solutions of Some Acetylacetonone Chelates". J. Inorganic and Nuclear Chemistry, 2, p.164-175.
- Moeller T., 1970. "Periodicity and the Lanthanides and Actinides". J. Chem. Ed., 47 (6), p.417-423.
- Mora M.J., Jiménez-Reyes M., 1985. "Determinación de Elementos de las Tierras Raras por Análisis por Activación Neutrónica". I. Simposium Nacional Sobre la Química de las Tierras Raras y su Desarrollo en México. México. (Resumen).
- Moore L.J., Fassett J.D. y Travis J.C., 1984. "Systematics -- of Multielement Determination with Resonance Ionization -- Mass Spectrometry and Thermal Atomization". Anal. Chem. 56, p.2770-2775.
- Morrice E. y Wong M.M., 1982. "Preparing Rare Earth Silicon Iron Alloys". En: McCarthy G.J., Silber H.B. y Rhyne J.J. (Ed.). The Rare Earths in Modern Science and Technology. Plenum -- Press, N.Y., p.557-560.
- Morteani G., Möller P. y Hoefs J., 1986. "Rare Earth Element- and Oxygen Isotope Studies of Altered Variscan Granites: The Western Harz (Germany) and Southern Sardinia (Italy)". Chemical Geology, 54, p.53-68.
- Munz P. y Bucher E., 1982. "The Use of Rare Earths in Photo-

- voltaics". En: McCarthy G.J., Silber H.B. y Rhyne J.J. (Ed.), The Rare Earths in Modern Science and Technology. Plenum Press, N.Y., p.547-556.
- Nash W.P., Crecraft H.R., 1985. "Partition Coefficients for Trace Elements in Silicic Magmas". Geochim. Cosmochim. Acta, 49, p.2309-2322.
- Navarro M.R., Avila R.M., Jiménez F.J. y Contreras Z.R., 1986. "Determinación de Constantes de Distribución de Lantánidos en la Resina IR-210 en Presencia de Acido Cítrico". II Simposium Nacional Sobre la Química de las Tierras Raras y su Desarrollo en México. México. (Resumen).
- Negendank J.F.W., Emmermann R., Krawczyk R., Mooser F., Tob-schall H. y Welw D., 1985. "Geological and Geochemical Inves-tigations on the Eastern Trans-Mexican Volcanic Belt". Geof-fisica Internacional. , 24 (4), p.477-576.
- Nicholls G.D., Graham A.L., Williams E. y Wood M., 1967. "Pre- sicion and Accuracy in Trace Element Analysis of Geological Materials Using Solid Source Spark Mass Spectrography". Ana- lytical Chemistry , 39 (6), p.584-590.
- O'Nions R.K., Hamilton P.J. y Evensen N.M., 1977. "Variations in $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$ and $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ Ratios in Oceanic Basalts! -- Earth and Planetary Science Letters, 34, p.13-22.

Ortega T.E., Pérez C.G., Laufer D.F.P., Cassir K.M., 1986. "Aplicación del Naranja de Xilenol en la Determinación Espectrofotométrica de Tierras Raras" II Simposium Nacional Sobre la Química de las Tierras Raras y su Desarrollo en México". México. (resumen).

Pal S. y Urrutia F., 1977. "Paleomagnetism, geochronology and geochemistry of some igneous rocks from Mexico and their tectonic implications". Proc. LV, Int. Symp. Calcutta, p. 814-931.

Pecsok R.L., Shields L.D., Cairns T., McWilliam I.G., 1976. - Modern Methods of Chemical Analysis, 2nd. Ed. John Wiley & Sons, N.Y., p. 316-360.

Ringbom A., 1979. Formación de Complejos en Química Analítica. Alhambra, España, p. 345.

Robin C., 1982. "Mexico". En: R.S. Thorpe (Ed.), Andesites: Orogenic Andesites and Related Rocks. John Wiley & Sons, p. 137-147.

Roboz J., 1967. "Mass Spectrometry". En: Morrison (Ed.), Trace Analysis Physical Methods. Interscience Publ., N.Y., p. 435-504.

Roelandts I., Michel G., 1986. "Sequential Inductively Coupled

Plasma Determination of Some Rare-Earths Elements in Five French Geostandards". Geost.Newslett., 10 (2), p.135-154.

Rogers G.,Saunders A.D., Terrell D.J.,Verma S.P. & Marriner G.F.,1985. "Geochemistry of Holocene Volcanic Rocks Associated with Ridge Subduction in Baja California ,Mexico". Nature, 315(6018), p.389-392.

Savoyant L.,Persin F.,y Dupuy C.,1984. "Determination des Terres Rares dans Certaines Roches Basiques et Ultrabasiques" Geostand.Newslett., 8 (2), p. 159-161.

Schmitt R.A., Mosen A.W., Suffredini C.S., Lasch J.E.,Sharp R.A., Olehy D.A.,1960. "Abundances of the Rare-Earth Elements Lanthanum to Lutetium in Chondritic Meteorite". --- Nature,186, p.863-866.

Schnetzler Ch.C., Thomas H.H., Philpotts J.A.,1967. "Determination of Rare Earth Elements in Rocks and Minerals by Mass Spectrometric, Stable Isotope Dilution Technique". Anal. Chem., 39, p.1888-1890.

Schoeller W.R., Powell A.R., 1955. Analysis of Minerals & Ores of the Rarer Elements. Hafner Publ.Co.,EUA, p.94-112.

Seibl J.,1973. Espectrometría de Masas. Ed. Alhambra, Madrid, 228 p.

Skoog D.A., West D.M., 1975. Análisis Instrumental. Ed. Interamericana, México, p.366-386.

Stites J.G., McCarthy C.N. y Quill L.L., 1948. "The Rare -- Earth Metals and Their Compounds. VIII. An Improved Method for the Synthesis of Some Rare Earth Acetylacetonates". J. AM.Chem.Soc., 70, p.3142-3143.

Strelow F.W.E., Rethemeyer R. and Bothmn C.J.C., 1965 "Ion -- Exchange Selectivity Scales for Cations in Nitric Acid and Sulfuric Acid Media with a Sulfonated Polystyrene Resin". - Anal.Chem., 37 (1), p.106-111.

Suzuki Y., Ioth H. y Nakano T., 1982. Rare Earth Ion Selective Electrodes: II. Europium and Praseodymium Compound Membranes. En: McCarthy G.J., Silber H.B. y Rhyne J.J. (Ed.). The Rare Earths in Modern Science and Technology. Plenum Press, N.Y., p.521-524.

Taylor S.R., 1965a. "Geochemical Analysis by Spark Source -- Mass Spectrography". Geochim.Cosmochim.Acta, 29, p.1243-1261.

Taylor S.R., 1965 b. "The Application of Trace Element Data to Problems in Petrology". Physics and Chemistry of the -- Earth, 6, p.133-200.

Taylor S.R., 1971. "Geochemical Application of Spark Source Mass Spectrography-II. Photoplate Data Processing". Geochim.-

Cosmochim.Acta, 35, p.1187-1196.

Taylor S.R. and Gorton M.P.,1977. "Geochemical Application of Spark Source Mass Spectrography-III.Element Sensitivity, Precision and Accuracy". Geochim.Cosmochim.Acta, 4, p.1375-1380.

Terrell D.J.,1976. Determinación de Elementos Trazas en -- Ciencias de la Tierra Usando el Método Instrumental de Activación por Neutrones. Tesis, M.C., esp.Geofísica,UNAM.

Terrell D.J., Pal S. y López M.M.,1978. "Geochemistry of - Some Metamorphic and Sedimentary Rocks from the Mineral -- District of Zacatecas, Zac. , Mexico".Geoffs.Int., 17, -- p.151-166.

Terrell D.J.,Pal S.,López M.M. y Pérez R.J.,1979."Rare--- Earth Elements in Basalt Samples;Gulf of California". Chem. Geol., 26, p.267-275.

Trifonov D.N.,1981. El Precio de la Verdad. Ed. Mir, Moscú, 148 p.

Verma S.P.,1983a. "Magma Genesis and Chamber Processes at Los Humeros Caldera, Puebla, Mexico -Nd and Sr Isotope Data". Nature, 301, p.52-55.

Verma S.P.,1983b. "Strontium and Neodymium isotope geochemistry of igneous rocks from NE Pacific and Gulf of California".Isot.Geosci., 1, p.339-356.

Verma S.P., 1984. "Sr and Nd Isotopic Evidence for Petrogenesis of Mid-Tertiary Felsic Volcanism in the Mineral District of Zacatecas, Zac. (Sierra Madre Occidental),Mexico". Isot.Geosci., 2, p.37-53.

Verma S.P.,1985. "Las Tierras Raras y su Utilidad en el Estudio de la Petrogénesis de Rocas Volcánicas de México". Ier. Simposium Nacional Sobre la Química de las Tierras Raras y su Desarrollo en México".México.(Resumen).

Verma S.P.,López M.M.,Terrell D.J.,1985. "Geochemistry of Tertiary Igneous Rocks from Arandas-Atotonilco Area, Northeast Jalisco, Mexico". Geofís. Int., 24 (1), p.31-45.

Vicente-Pérez S.,1979. Química de las Disoluciones:diagramas y cálculos gráficos. Alhambra, España, 394 p.

Wallace W.E., France J. y Shamsi A.,1982. "Catalysis Using Rare Earth and Actinide Intermetallics Conatining Fe,Co,Ni, and Cu".En: McCarthy G.J.,Silber H.B. y Rhyne J.J.,The Rare Earths in Modern Science and Technology. Plenum Press, N.Y. p.561-568.

White W.M. & Hofmann A.W.,1982. "Sr and Nd Isotope Geochemistry of Oceanic Basalts and Mantle Evolution". Nature,296, p.821-825.

Zabre R.H.,Andrade R.,1981. Química del Cerio. LANFI,Monografía II, México, 75 p.