

UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO
FACULTAD DE QUIMICA



ESPECTROSCOPIA ANALITICA DE
LAS TIERRAS RARAS
MONOGRAFIA

T E S I S
Que Para Obtener el Título de
Ingeniero Químico Metalúrgico

P R E S E N T A

JUAN GUARNEROS RINCON

1 9 7 7



Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central



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.

UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO
FACULTAD DE QUÍMICA

...Tesis 1977
DO ~~11-1977~~ 1978
ECHA _____
REC _____
• _____



Debo agradecer a las altas autoridades de los Laboratorios Nacionales de Fomento Industrial, todas las facilidades prestadas para la elaboración de este trabajo.

Mi agradecimiento al Quim. Met. Armando Acosta por todas las atinadas orientaciones y consejos, que hizo posible la realización de este trabajo.

Un especial agradecimiento y una atenta dedicatoria al maestro y amigo Quim. Met. Hugo Zabre R.

Agradezco la atención prestada y
sus acertadas observaciones a:

Dr. Cesar Rincón O.
Ing. Alberto Obregon
Quím. Renan Pérez P.

Distinguido Jurado examinador y
calificador con lo cual me sien-
to altamente honrado.

C O N T E N I D O

INTRODUCCION

I. GENERALIDADES SOBRE LAS TIERRAS RARAS

- a) Definición
- b) Localización en el Sistema Periódico
- c) Historia
- d) Derivación de los Nombres
- e) Ocurrencia
- f) Configuración Electrónica
- g) Características Magnéticas
- h) Color de los Cationes
- i) Preparación

II. ESPECTROMETRIA ANALITICA DE LAS TIERRAS RARAS

- a) Espectroscopía por Fluorescencia
- b) Espectroscopía por Rayos X
- ✓ c) Espectroscopía por Absorción (Pag 49-52)
- d) Espectroscopía de Emisión Óptica
- e) Espectrometría de Emisión de Flama

BIBLIOGRAFIA

INTRODUCCION

De unos años a la fecha, los Laboratorios Nacionales de Fomento Industrial, han venido desarrollando un proyecto de investigación sobre la obtención de compuestos de tierras raras a partir de la Alanita; mineral accesorio de las pegmatitas, localizadas en el Estado de Oaxaca. Se ha logrado la obtención de algunos compuestos de tierras raras de pureza considerable, específicamente compuestos de itrio, lantano, neodimio, praseodimio, así como de torio. La necesidad de controlar el proceso de obtención de estos compuestos, ha conducido a buscar el método analítico ideal para lograr la información necesaria sobre la composición química de los productos obtenidos. Este trabajo, busca ser el punto de partida que conduzca a lograr la optimización del proceso, para lo cual se ha tratado de recopilar la mayor información posible sobre los métodos espectro-analíticos que pudieran servir mejor para ponerlos en práctica y lograr el fin que se busca.

Por otro lado, está el creciente interés en lograr datos sobre temas que han sido escasa o nulamente estudiados, dentro de la estructura científica del país y que sin duda ser

virán como base de estudios más profundos sobre el tema específico.

Este trabajo en su elaboración, se dividió principalmente en dos partes: la primera que trata sobre las generalidades de las tierras raras y su comportamiento químico que servirá para la mejor comprensión de los temas tratados posteriormente, en la segunda parte se expondrán los principales métodos espectro-analíticos aplicables a los elementos de las tierras raras.

figura 1

1
H
1.008

IA		IIA												III A	IVA	VA	VIA	VIIA	2
3	4											5	6	7	8	9	10		
Li	Be											B	C	N	O	F	Ne		
6.940	9.013											10.82	12.010	14.008	16.0000	19.00	20.183		
11	12											13	14	15	16	17	18		
Na	Mg											Al	Si	P	S	Cl	Ar		
22.991	24.32											26.98	28.09	30.98	32.066	35.457	39.944		
		III B	IV B	V B	VIB	VII B	VIII				IB	IIB							
19	20	21	22	23	24	25	26	27	28	29	30	31	32	33	34	35	36		
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr		
39.100	40.08	44.96	47.90	50.95	52.01	54.94	55.85	58.94	58.71	63.54	65.38	69.72	72.60	74.91	78.96	79.916	83.80		
37	38	39	40	41	42	43	44	45	46	47	48	49	50	51	52	53	54		
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Te*	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe		
85.48	87.63	88.92	91.22	92.91	95.95	[99]	101.1	102.91	106.4	107.860	112.41	114.82	118.70	121.76	127.61	126.91	131.30		
55	56	57, 58 to 71	72	73	74	75	76	77	78	79	80	81	82	83	84	85	86		
Cs	Ba	La	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po*	At*	Rn*		
132.91	137.36	138.9	178.50	180.95	183.86	186.22	190.2	192.2	195.09	197.0	200.61	204.39	207.21	209.00	210	[210]	222		
87	88	89	90	91, 92 to 103															
Fr*	Ra*	Ac*	Th*	Pa															
[223]	226.05	227	232.05																

58	59	60	61	62	63	64	65	66	67	68	69	70	71
Ce	Pr	Nd	Pm*	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu
140.13	140.92	144.27	[145]	150.35	152.0	157.26	158.93	162.51	164.94	167.27	168.94	173.04	174.99

91	92	93	94	95	96	97	98	99	100	101	102	103
Pa*	U*	Np*	Pu*	Am*	Cm*	Bk*	Cf*	Es*	Fm*	Md*	—*	Lw*
231	238.07	[237]	[242]	[243]	[248]	[247]	[251]					

CAPITULO I

GENERALIDADES

I. TIERRAS RARAS

a) Definición. El término tierras raras tuvo su origen casi paralelamente al descubrimiento de estos elementos, aunque realmente el origen del nombre siempre ha sido un misterio, primero que nada porque no son tierras, sino más bien metales, ésto se debe al hecho de que estos elementos fueron primeramente aislados de sus minerales en forma química de óxido y de acuerdo a la antigua terminología química, un óxido era una tierra. Tampoco son realmente raras, aunque algunos de ellos si son muy escasos, otros son más abundantes que algunos elementos más comunes, tales como: estaño, plata, cadmio o tungsteno. La palabra rara proviene del hecho de que estos elementos fueron descubiertos en minerales raros. El cerio, que es el más abundante de estos elementos, está clasificado en vigésimo octavo lugar en abundancia de los elementos que ocurren naturalmente.

La palabra Lantánidos o Lantanones, la cual se deriva de lantano, el primer miembro de la serie de estos elemen-

tos, es también usada comunmente para describir las tierras raras.

Primero que nada conviene hacer una diferencia entre el término tierras raras y los lantánidos. El término tierras raras es el nombre clásico al grupo de elementos enlistados en la tabla siguiente:

No. Atómico	Elemento
39	Itrio
57	Lantano
58	Cerio
59	Praseodimio
60	Neodimio
61	Prometio
62	Samario
63	Europio
64	Gadolinio
65	Terbio
66	Disproσιο
67	Holmio
68	Erbio
69	Tulio
70	Iterbio
71	Lutecio.

Todos estos elementos poseen una particular similitud en sus propiedades químicas.

El término "Lantánidos", se refiere a la serie de elementos comenzando en el 58 y terminando con el del número atómico 71. Además de que estos elementos poseen unas propie-

dades químicas casi idénticas, ocupan un lugar distintivo en el sistema periódico.

b) Localización en el sistema periódico.

La tabla periódica de la fig. 1, muestra la localización de los elementos de las tierras raras (zona sombreada) con respecto a los otros elementos. Las tierras raras, colocadas salidas del sexto periodo de elementos, son miembros del grupo III A, junto con el escandio y el itrio. El escandio y el itrio, son más bien similares a las tierras raras y debido a esta similitud ocasionalmente se incluyen en la discusión de estos elementos de las tierras raras. Todos estos elementos se comportan químicamente como trivalentes. De este modo los elementos de las tierras raras son completamente similares uno a otro en propiedades químicas, pero difieren uno a otro por el número de electrones 4f que cada uno tiene. Así con lo que se ve, estos electrones 4f son los responsables de la diferencia en propiedades entre estos elementos.

c) Historia.

Aun cuando la existencia de las tierras raras data desde la formación de la Tierra, el hombre tuvo el primer cono

cimiento de ellas en 1887, d. C., Arrhenius, de la Armada Sueca, desvió su atención a un mineral negro muy singular, el cual fue hallado ocasionalmente mientras examinaba un número de minerales en una cantera en Ytterby (un pequeño poblado cercano a Estocolmo, Suecia), en el cual encontró los elementos más complejos encontrados en la historia de la ciencia. Esto finalmente culminó en 1947 con el descubrimiento del prometio.

La historia de los elementos de las tierras raras individualmente es además de compleja, confusa, principalmente por la gran similitud de estos elementos. Muchos los han llamado "elementos recientemente descubiertos" y así fueron denominados durante muchos años, aunque no se trataban de los elementos en sí, sino de las mezclas de seis elementos de las tierras raras. Posteriormente esto fue reivindicado por el descubrimiento de otros "elementos", los cuales se suponía pertenecían a la serie de las tierras raras, pero no fue así.

Durante la época en que fue descubierto el lutecio (en 1907), los químicos de las tierras raras estuvieron confundidos desesperadamente porque no conocían tanto de los elementos de las tierras raras como actualmente se conoce. Afortunadamente, en 1913-1914 los físicos Niels Bohr y H. G. J. Mose-

ley fijaron el fundamento que eventualmente resolvía esta situación. La teoría del átomo de Hidrógeno de Bohr elaborada por los físicos teóricos, mostraba que únicamente 15 elementos de las tierras raras deberían existir. Los estudios experimentales de Mosley, verificaron la existencia de 14 de estos elementos y demostraba que el 15° elemento debería ser el 61; colocado entre el neodimio y el samario.

En el año de 1920, la investigación del elemento 61 se intensificó y un número de científicos reclamaban haberlo aislado e identificado. El furor de estas demandas y contrademandas fueron disminuyendo por el año de 1930; pero no fue sino hasta el año de 1947, después de la fisión del uranio, que el elemento 61 fue definitivamente aislado y denominado prometio por J. A. Marinsky, L. E. Glendemin y C. D. Coriell en el AEC Oak Ridge National Laboratory. Posteriormente se demostró que el prometio es radioactivo y que la vida media de cualquier isotopo de prometio es de 18 años, por lo cual, el prometio no ocurre en la naturaleza.

d) Derivación de los nombres y recapitulación.

LANTANO. Número atómico 57, fue descubierto por C. G. Mosander en 1839. El nombre se deriva de la palabra griega "Langhanein" el cual significa oculto o escondido, debido a que

fue encontrado en una mezcla de óxidos que durante 36 años había sido considerada como cerio puro.

CERIO. Número atómico 58, fue denominado después del recientemente encontrado asteroide "Ceres". El cerio fue descubierto por M. H. Klaproth, J. J. Berzelius y Wilhelm Hisinger, independientemente.

PRASEODIMIO. Número atómico 59, fue descubierto en 1885 por C. A. Von Welsbach. El nombre se deriva de las palabras griegas "Prasios" y "Didymos", que significan "gemelos verdes".

NEODIMIO. Número atómico 60, fue descubierto en 1885 por C. A. Von Welsbach. El nombre se deriva de las palabras griegas "neos" y "didymos" que significan "nuevos gemelos".

PROMETIO. Número atómico 61, fue descubierto en 1947 por J. A. Marinsky, L. E. Glendenin y C. D. Coryell en los productos de fisión del uranio. El nombre, de la mitología griega, se derivó de Prometeo.

SAMARIO. Número atómico 62, fue descubierto por Lecoq de Boisbaudran en 1879 y su nombre se derivó de la mina oficial rusa "Coronel M. Samarky".

EUROPIO. Número atómico 63, fue descubierto en 1889 por Sir William Crookes y su nombre se deriva del continente Europeo.

GADOLINIO. Número atómico 64, su nombre es en honor al Químico Johan Gadolin, dado por J. C. G. Marignac quien lo descubrió en 1880.

YTERBIO. Número atómico 70, fue descubierto por J. C. G. Marignac en 1878, su nombre se deriva del poblado de Itterby.

LUTECIO. Número atómico 71, fue descubierto por G. Urban en 1907 y C. A. Von Welsbach en 1908. Su nombre proviene del antiguo nombre de Paris, Lutecia.

e) Ocurrencia de las tierras raras y sus minerales.

El comportamiento geoquímico de las tierras raras en la corteza terrestre no ha sido adecuadamente estudiado. Los estudios geoquímicos nos muestran que en la primera fase de separación del magma líquido, las tierras raras acompañan a la masa fundida de los silicatos, esto es, son elementos litófilos. En la segunda etapa de mineralización magmática las tierras raras son colectadas principalmente en los productos fin

les de la cristalización magmática, junto con otros elementos raros (torio, itrio, escandio, etc.). Por esta razón, las tierras raras ocurren en productos de intemperismo de granitos, sienitas o sus equivalentes metamórficos, los cuales cristalizan a grandes profundidades.

El comportamiento geoquímico de las tierras raras e itrio, es atribuible a su similitud cristaloquímica: su radio iónico varía desde 1.061 Å para lantano (tabla 4) hasta 0.848 Å para lutecio, decreciendo regularmente a lo largo de la serie como resultado de la llamada contracción lantánida.

De acuerdo a la clasificación de Goldschmidt, los minerales que contienen las tierras raras pueden dividirse en dos grupos, dependiendo del grado de diferenciación de las tierras raras en estos minerales; los llamados minerales de composición total que contienen todos los lantánidos desde lantano hasta lutecio, y los minerales de composición selectiva, en los cuales uno de los grupos, las tierras del cerio; desde lantano hasta gadolinio, o las tierras del itrio desde gadolinio hasta lutecio, es predominante. Estos grupos derivan su nombre de los elementos principales, cerio e itrio.

La clasificación de las tierras raras en tierras de cerio y tierras de itrio fue primero basada en la ocurrencia de los elementos de estos grupos en diferentes minerales, posteriormente esto fue reafirmado por ciertas diferencias en las propiedades físicas y químicas, solubilidad de sus sales, formación compleja, paramagnetismo, etc. Hoy en día esta división está firmemente basada en la estructura electrónica de los átomos de las tierras raras.

En la naturaleza, las tierras raras están usualmente asociadas con itrio, aunque este elemento no pertenece a la serie lantánida, se relaciona a las tierras del itrio por algunas de sus propiedades, tales como, el radio iónico, basicidad, solubilidad de sus sales. Cuando las tierras raras se enumeran de acuerdo a la variación en una de las propiedades antes mencionadas, el itrio ocupa una posición a la cabeza del grupo del itrio o más frecuentemente entre el disprosio y holmio. El itrio no forma minerales de itrio, debido a que es altamente estable en el estado trivalente y es isomorfo con las tierras del itrio. El itrio es encontrado solamente en minerales que contienen tierras del itrio.

En muchos casos las tierras raras se asocian con escandio y torio, pero a pesar de algunas semejanzas en propieda

des, estos dos elementos, no son tan similares a las tierras raras como lo es el itrio, y hay algunas diferencias significativas. El pequeño radio iónico del escandio (0.78 \AA) lo hace geoquímicamente similar en un número de propiedades cristalográficas y químicas a elementos con valencia diferente de tres.

Elemento	Radio Iónico \AA
Li +	0.68
Mg ²⁺	0.71
Fe ²⁺	0.75
Zr ⁴⁺	0.79
Hf ⁴⁺	0.78

Por esta razón el escandio se acumula en silicatos ricos en magnesio y fierro y no ocurre primordialmente, como las tierras raras, en productos magmáticos residuales.

El europio ocupa una especial posición junto a las tierras raras, ya que ocurre en cantidades muy pequeñas en minerales de tierras raras. En ciertos casos el europio, el cual es fácilmente convertido al estado divalente estable, y es un sustituto amorfo de las tierras alcalinas y plomo, ha sido encontrado en un estado aislado en minerales junto a elementos de radio iónico cercano.

Elementos	Radio Iónico Å
Eu^{3+}	0.95
Ca^{2+}	0.98
Eu^{2+}	1.09
Sr^{2+}	1.15
Pb^{2+}	1.21

Ciertos minerales de calcio, estroncio y plomo, son ricos en europio.

Las tierras raras son claramente abundantes en la naturaleza. Se encuentran a bajas concentraciones en varias rocas, minerales y cenizas minerales de plantas y animales. Los espectros celestes, también muestran líneas de tierras raras.

El nombre tradicional de estos elementos, tierras raras, puede ser usado en el estricto sentido geoquímico, pero su uso común se refiere a la limitada aplicación práctica, más que a su ocurrencia natural, especialmente en el caso de cerio, itrio, neodimio y lantano.

La tabla No. 1, fue recopilada de los cálculos de Vinogradov, (4) y nos muestra la ocurrencia de las tierras raras en la corteza terrestre y la relativa concentración de cada elemento en la serie.

TABLA 1 (4)

ABUNDANCIA DE TIERRAS RARAS EN LA CORTEZA
TERRESTRE

ELEMENTO	NÚMERO ATÓMICO	CONCENTRACION EN LA CORTEZA TERRESTRE % (EN PESO)	CONCENTRACION RELATIVA EN LA SERIE %
La	57	0.00180	11.4
Ce	58	0.00450	28.6
Pr	59	0.00070	4.45
Nd	60	0.00250	15.9
Pm	61		
Sm	62	0.00070	4.45
Eu	63	0.00012	0.80
Gd	64	0.00100	6.4
Tb	65	0.00015	1.0
Dy	66	0.00045	2.9
Ho	67	0.00013	0.8
Er	68	0.00040	2.5
Tm	69	0.00008	0.5
Yb	70	0.00030	1.9
Lu	71	0.00010	0.6
Y	39	0.00280	17.8
		0.01573*	100.00

Los datos tabulados, no incluyen concentraciones de las tierras raras en la hidrósfera y atmósfera.

* en otras palabras, 157.3 gramos por tonelada de material.

En estos datos se observa que las tierras del cerio, son las más abundantes y ocupan casi un 72% de la concentración total de las tierras raras, incluyendo al itrio. Los datos en la tabla No. 1, confirman la aplicación a las tierras raras de la regla de Harkin, que dice "que aquellos elementos con número atómico impar son más abundantes que aquellos con número atómico par". Será de interés comparar la abundancia de las tierras raras con la de otros elementos. El menos abundante de los elementos de las tierras raras, el tulio (0.00008%) está presente en la corteza terrestre a una concentración similar a aquellos que son de uso más amplio, tal como el antimonio y el cadmio. La concentración del elemento más abundante de las tierras raras, el cerio, en la corteza terrestre es de 0.00450%, la cual es igual a la del zinc, estaño o plomo.

Las tierras raras son elementos altamente dispersos. La concentración de las tierras raras en las principales rocas, se dan en la tabla No. 2. A pesar de su considerable abundancia, la concentración localizada de las tierras raras en rocas primarias es usualmente sin importancia. La mayoría de las tierras raras ocurren en pegmatitas. El volumen de las tierras raras, se acumulan en rocas magmáticas; granitos y ciertas nefelinas, tienen las más altas concentraciones de tierras raras.

TABLA 2 (5)

CONCENTRACION DE ELEMENTOS DE LAS TIERRAS RARAS EN ROCAS

ROCA	La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd
FASE SILICATO DE METEORITOS - CONDRITAS	2×10^{-4} * 0.57**	2.3×10^{-4} 0.66	1×10^{-4} 0.28	3.5×10^{-4} 1.0	1×10^{-4} 0.28	(3×10^{-5}) + 0.085	(2×10^{-4}) 0.057
ROCAS BASICAS (BASALTO GABRO, DIORITA)	2.7×10^{-3} 2.7	$\sim 10^{-3}$ 1.0	1.3×10^{-4} 0.13	$(\sim 10^{-3})$ 1.0	1.5×10^{-4} 1.5		(2×10^{-4}) 2.0
ROCAS INTERMEDIAS (DIORITAS Y ANDESITAS)	4×10^{-3} 2.0	3×10^{-3} 1.5		$2 \cdot 10^{-3}$ 1.0			
ROCAS ACIDAS (GRANITOS, LOPARITAS, RIOLITAS ETC.)	4.6×10^{-3} 1.2	6×10^{-3} 1.5	1×10^{-3} 0.25	4×10^{-3} 1.0	6×10^{-4} 0.15	(1.7×10^{-4}) 0.042	(10^{-3}) 0.25
ROCAS SEDIMENTARIAS (ARCILLAS Y PIZARRAS)	4×10^{-3} 2.2	3×10^{-3} 1.65	5×10^{-4} 0.28	1.8×10^{-4} 1.0	5×10^{-3} 0.28	(1×10^{-4}) 0.055	(5×10^{-4}) 0.28

TABLA 2 (CONTINUA)

CONCENTRACION DE ELEMENTOS DE LAS TIERRAS RARAS EN ROCAS

ROCA	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu	Y
	(6×10^{-5})	2×10^{-4}	(7×10^{-5})	(2×10^{-4})	(3.5×10^{-5})	(2×10^{-4})		7×10^{-4}
	0.17	0.57	0.20	0.57	0.10	0.57		2.0
		(1.5×10^{-4})		1×10^{-4}	1×10^{-4}			1.8×10^{-3}
		1.5		1.0	1.0			1.8
								3×10^{-3}
								1.5
	(2.5×10^{-3})	(5×10^{-4})		(2.5×10^{-4})	(2×10^{-4})	(2×10^{-4})	(2×10^{-4})	(2×10^{-3})
	0.062	0.125		0.062	0.050	0.050	0.050	0.50
	9×10^{-5}	4×10^{-4}	(10^{-4})	2.5×10^{-4}	(2×10^{-5})	2×10^{-4}	(2×10^{-5})	3.3×10^{-3}
	0.050	0.22	0.055	0.14	0.011	0.14	0.011	0.18

* Contenido absoluto promedio en % en peso

** Cantidad relativa (tomando a Nd como unidad)

+ Datos que no son completamente confiables, se dan entre parentesis.

TABLA 3 (6)

PRINCIPALES MINERALES DE LAS TIERRAS RARAS

MINERAL	COMPOSICION QUIMICA	CONCENTRACION			TIPO GENETICO DE DEPOSITO
		(Cer) ₂ O ₃ *	(Ytr) ₂ O ₃ **	Ln ₂ O ₃	
		OXIDOS		COMPLEJOS	
Knopita	(Ca,Ce)TiO ₃	6.81			Metasomático de contacto magmático
Loparita	(Na,Ca,Ce) ₂ (Ti,Nb) ₂ O ₆	31-33			Magmático
Pirocloro	NaCaNb ₂ O ₆ F	4.36-5.90	0.46	4.36-6.36	Pegmatítico
Kopita	NaCaNb ₂ O ₆ F	9.83			Metasomático de contacto
Fergusonita	(Y,Fe,Ce)(Nb,Ta,Ti) ₂ O ₄	0.2-4.0	28-40	31-41	Pegmatítico (Granitos)
Euxonita	(Y,Ca,Ce,U,Th)(Nb,Ta,Ti) ₂ O ₆	0.4-2.4	24-28	25-30	Pegmatítico (Granitos)
Policrasa	(Y,Ca,Ce,U,Th)(Ti,Nb,Ta) ₂ O ₆	0.6-2.6	25-27	26-29	Pegmatítico (Granitos)
Aeschinita	(Ce,Ca,Fe ²⁺ ,Th)(Ti,Nb) ₂ O ₆	19.50	4.53	25.0	Pegmatítico (Siemitas nefelínicas)
Priorita	(Y,Er,Ca,Fe ²⁺ ,Th)(Ti,Nb) ₂ O ₆	2-4.3	17-29	21-30	Pegmatítico (Granitos)
Samarsquita	(Y,Er)(Nb,Ta) ₂ O ₆	0.9-4.2	8-17	10-19	Pegmatítico (Granitos)
Clopinita	(Y,U,Th)(Nb,Ti,Fe) ₃ O ₃		17.65		Pegmatítico (Granitos)
Viikita	(Y,U,Fe,Ca)(Nb,Ta,Ti) ₂ (O,OH) ₆	0.5-8.6	0.8-29	3.33	Pegmatítico (Granitos)
Breunerita	(U,Ca,Fe)TiO ₆ (?)	0.3-7.3	1.8-4.3	7.35 max.	Pegmatítico, Metasomático de Contacto
Uraninita	(U,Th) ₂ -mUO ₃ ·nPbO			4.4 max.	Pegmatítico (Granitos)
Brogerita	(Contiene Th y Tierras raras)			6.16	
Clevita	(Contiene Th y Tierras raras)			15.0	
CARBONATOS					
Parisita	(Ce,La) ₂ Ca(CO ₃) ₃ F ₂	55-61	0.0-7.86	5.5-61.0	Pegmatítico, Hidrotermal
Basnasita	(Ce,La)(CO ₃)F	73-76			Metasomático de contacto, Hidrotermal
FOSFATOS					
Xenotina	YPO ₄	0.9-2.1	57-68	57-68	Pegmatítico
Monazita	(Ce,La,Y,Th)PO ₄	52-74	1.1-5.0	56-75	Aluvial
Babbofanita	(Ce,Y)PO ₄	55-62	0-8.5	62-74	Hipergenético
Apatita	Ca ₅ (PO ₄) ₃ (F,Cl,OH)	0.7-4.9			Magmático

TABLA 3 (CONTINUA)

PRINCIPALES MINERALES DE LAS TIERRAS RARAS

MINERAL	COMPOSICION QUIMICA	CONCENTRACION			TIPO GENETICO DE DEPOSITO
		(Cer) ₂ O ₃ *	(Ytr) ₂ O ₃ **	Ln ₂ O ₃	
S I L I C A T O S					
Ytrialita	(Y,Th,U,Fe) ₂ Si ₂ O ₇	3.3-8.2	43.4-49.3	49-51	Pegmatítico (Granitos)
Ortita	(Ca,Ce) ₂ (Al,Fe) ₃ Si ₃ O ₁₂ (O,OH)	11-22.5	0.1-6.1	11-23.3	Magmático, Pegmatítico, Metamórfico Sedimentario
Cirtolita	ZrSiO ₄ ·nH ₂ O	1.6 max.	8.93 max.	10.1 max.	Pegmatítico
Rincolita	Na ₂ Ca ₄ CeTi(Si ₄ O ₁₅)(F,OH) ₃	13.7-14.4	0.9-1.8	15.5-19.1	Pegmatítico (Sienita Nefelina)
Lovchorrita	Na ₂ Ca ₄ CeTi(Si ₄ O ₁₅)(F,OH) ₃	11-15	1.3-3.4	14-17	Pegmatítico (Sienita Nefelina)
Gadolinita	Y ₂ Fe ²⁺ Be ₂ Si ₂ O ₁₀	5-32	22-50		Pegmatítico (Granitos)

* Oxidos de tierras del cerio.

** Oxidos de tierras del itrio.

En minerales, las tierras raras se asocian más frecuentemente con Ca, Sr, Fe, Ti, Nb, Ta, Th, U, C, F y P (y con Na y Si en macizos alcalinos).

Los depósitos secundarios de valor comercial, además de extenderse sustancialmente, formados en los productos de intemperismo de los macizos de granito ricos en pegmatita, contienen tierras raras. Los placeres de arena con monazita en playas y bancos de ríos, fueron formados por dicho proceso.

Las tierras raras forman cerca de 150 especies minerales, pero muchas de éstas son completamente raras y sólo de interés científico. Los minerales que contienen tierras raras, pueden dividirse en dos grandes grupos: minerales en los cuales las tierras raras son un componente secundario, reemplazando una fracción del constituyente principal, monazita, xenotima, bastnazita, etc., son ejemplos de minerales del primer grupo. Apatita, esfeno, un número de minerales de zirconio (cirtolita, albita, eucolita) y algunos minerales de uranio, son ejemplos del segundo grupo.

Debido a su abundancia, los minerales del primer grupo son la principal materia prima para la producción comercial de tierras raras. Datos fundamentales sobre la composición

química y génesis de los principales minerales se enlistan en la tabla 3.

f) Configuración Electrónica.

Las tierras raras se distinguen por ser excepcionalmente comunes, y sin embargo, anómalas a propiedades químicas, y la clave para la comprensión del comportamiento de la serie completa está naturalmente en la estructura electrónica de los elementos.

Se han colectado muchos datos sobre la estructura electrónica de las tierras raras en los estados atómico e iónico, por investigadores químicos, magnéticos y espectroscópicos (7, 8). Hoy en día sabemos que los cambios inusuales en las propiedades dentro de la familia de las tierras raras, se debe al orden del llenado de los niveles electrónicos cuando pasan de un elemento a otro.

Debido a la peculiar naturaleza de la función de onda de las tierras raras, el llenado de los orbitales 4f es, energéticamente, más ventajoso que el llenado de los niveles más externos 5d y 6p. Sólo para unos pocos elementos (tabla No. 4) un solo electrón está enlazado más fuertemente en un orbital 5d que en el 4f. La extraordinaria similitud en pro-

propiedades químicas de las tierras raras se atribuye al llenado de las capas internas 4f.

Los datos sobre la estructura electrónica se muestran en la tabla No. 4.

La hipótesis de Hund (9) que dice "que los átomos de las tierras raras en su estado basal, tiene una configuración electrónica normal $4f^n 5d 6s^2$, donde n va desde cero hasta 14", es incorrecta, pues tal como se ve en la tabla 4, la mayoría de las tierras raras en su configuración electrónica normal no presentan algún electrón 5d.

Debido a que la capa 4f puede contener hasta 14 electrones, habrá 14 elementos (comenzando con el cerio y terminando con lutecio) con una estructura electrónica casi idéntica en sus capas externas. En el caso del lantano, el electrón 5d está enlazado más fuertemente, mientras el 4f permanece desocupado. Esto explica la posición un poco peculiar del lantano, junto a las tierras raras, y la serie de las tierras raras propiamente debería comenzar con el elemento 58, cerio, más que con el elemento 57, lantano.

De acuerdo a la regla de Hund de máxima multiplicidad, los orbitales 4f en las tierras raras se llenan de tal mo-

do que los primeros 7 elementos (cerio a gadolinio) tienen espines electrónicos paralelos, mientras los siguientes elementos (terbio a lutecio) tienen electrones adicionales con espines opuestamente dirigidos. El orden de llenado de las capas 4f explica la existencia de la periodicidad secundaria en las propiedades de las tierras raras, y da una base física para la subdivisión de la familia de las tierras raras en los grupos de cerio e itrio. Estos dos grupos difieren apreciablemente en algunas de sus propiedades químicas especialmente en sus propiedades complejantes y la solubilidad de sus compuestos.

Bajo condiciones normales, todas las tierras raras forman cationes trivalentes. Tres electrones son fácilmente separados de los niveles energéticos externos de los átomos neutros para formar iones Ln^{3+} con una configuración $4f^n$, donde n va desde cero hasta 14. De este modo, sin embargo, bajo condiciones menos "normales" algunas de las tierras raras tienen una valencia adicional "anómala", por ejemplo, pueden ser tetravalentes, como Ce, Pr, y Tb, o divalentes, como Sm, Eu y Yb. Otros estados de valencia de las tierras raras y el estado pentavalente del praseodimio, han sido descritos en la literatura existente, pero no han sido debidamente confirmados. La transición de algunas tierras raras a su valencia "anómala" puede explicarse por su estructura electrónica.

Dentro del grupo de las tierras raras, hay tres configuraciones electrónicas que tienden a iones estables. El primero y más estable de estos es el La^{3+} , la cual es una configuración isoelectrónica con un gas inerte, xenón. La segunda configuración es la de Gd^{3+} con la capa 4f, media llena ($4f^7$). Observaciones y cálculos de la mecánica cuántica indican que esta configuración deberá ser estable. Finalmente, la estabilidad de la configuración Lu^{3+} se atribuye a que la capa 4f se halla completamente llena. En su transición de la valencia usual de 3, a una valencia "anómala", las tierras raras asumen la configuración electrónica de su vecino más cercano entre los iones estables (La, Gd y Lu). Por ejemplo, cuando el cerio es oxidado, pierde fácilmente un electrón de un orbital 4f y forma una configuración similar a la del La^{3+} . El iterbio tiene una estructura electrónica en la cual la capa 4f del ión de valencia normal requiere un electrón adicional para asumir una configuración estable del tipo Lu^{3+} . En consecuencia de esto, en un medio fuertemente oxidante, un electrón puede ser adicionado a la capa 4f. Esta transición explica la posible existencia del iterbio como un ión divalente. La tendencia a formar una configuración Gd^{3+} explica la transición del euripio y samario al estado divalente y del terbio al estado tetravalente.

El radio iónico de los elementos en el estado trivalente, decrece ligeramente al aumentar el número atómico (de 1.06 \AA para La^{3+} a 0.85 \AA para Lu^{3+}). Esto se conoce como contracción lantánida, y se debe a las propiedades específicas de la capa 4f, la cual se contrae al ser llenada. Esta regular variación en el radio iónico, influye en el comportamiento de los iones trivalentes de las tierras raras y explica las propiedades de sus compuestos, por ejemplo, cambios de solubilidad de sus sales, estabilidad de complejos, etc.

El rango del radio iónico de las tierras raras, incluye al radio iónico del itrio, el cual es aproximadamente igual al del holmio. Esto explica su ocurrencia en la naturaleza junto a las tierras raras.

Análisis espectroscópicos y mediciones magnéticas de átomos y compuestos, son muy aprovechables en el estudio de estructuras electrónicas.

La espectroscopia de Emisión, adquiere un gran significado después del trabajo de King y otros, los cuales usaron una excitación de alta temperatura en quemadores especiales con esta fuente de excitación, los espectros pueden ser fotografiados con un gradual incremento en la energía de excitación

la cual favorece grandemente la identificación de líneas en los espectros de tierras raras complejos. El método anterior, ha sido usado para la primera interpretación de los espectros de la mayoría de las tierras raras en los estados iónicos y basal.

Albertson y otros (10, 11, 12) dividieron los espectros de los elementos de las tierras raras en cuatro grupos, de acuerdo a su complejidad. El primer grupo, incluye el espectro del lutecio, el cual es el más simple, debido a que el lutecio tiene una configuración $4f^{14} 5d^1 6s^2$. El segundo y tercer grupo, incluye el espectro de Sm, Eu, Gd, Dy, Ho, Er, Tm, e Yb. Estos consisten de líneas de dos tipos correspondiendo a transiciones electrónicas sobre un amplio rango de niveles energéticos excitados. El espectro de elementos, en el anterior grupo es muy complicado, pero puede ser satisfactoriamente interpretado, excepto aquello de Ho y Er. Finalmente, elementos del grupo del cerio (Ce, Pr, Nd y Tb) tienen el espectro más complejo, por el cual no puede ser interpretado, y por lo tanto la estructura electrónica de estos elementos es dudosa.

TABLA 4

ESTRUCTURA ELECTRONICA, VALENCIA Y RADIO IONICO DE LAS TIERRAS RARAS E ITRIO
(11, 13, 14)

ELEMENTO	NUMERO ATOMICO	CONFIGURACION ELECTRONICA EXTERNA				VALENCIA CARACTERISTICA	RADIO IONICO R ³⁺ , Å (15)
		Ln ⁰	Ln ²⁺	Ln ³⁺	Ln ⁴⁺		
Y	39	4d 5s ²				3	0.88
La	57	5d 6s ²				3	1.061
Ce	58	4f 5d 6s ²		4f		3,4	1.034
Pr	59	4f ³ 6s ²		4f ²	4f	3,4	1.013
Nd	60	4f ⁴ 6s ²		4f ³		3	0.995
Pm	61	4f ⁵ 6s ²		4f ⁴		3	0.979
Sm	62	4f ⁶ 6s ²	4f ⁶	4f ⁵		2,3	0.964
Eu	63	4f ⁷ 6s ²	4f ⁷	4f ⁶		2,3	0.950
Gd	64	4f ⁷ 5d 6s ²		4f ⁷		3	0.938
Tb	65	4f ⁹ 6s ²		4f ⁸	4f ⁷	3,4	0.923
Dy	66	4f ¹⁰ 6s ²		4f ⁹		3	0.908
Ho	67	4f ¹¹ 6s ²		4f ¹⁰		3	0.894
Er	68	4f ¹² 6s ²		4f ¹¹		3	0.881
Tm	69	4f ¹³ 6s ²		4f ¹²		3	0.869
Yb	70	4f ¹⁴ 6s ²	4f ¹⁴	4f ¹³		3	0.858
Lu	71	4f ¹⁴ 5d 6s ²		4f ¹⁴		3	0.848

g) Características Magnéticas.

Los iones en los cuales el movimiento de un electrón está compensado por un completo apareamiento son diamagnéticos y, como tales, tienden a alinearse en oposición a un campo magnético aplicado a ellos. Este tipo de comportamiento es característico de los iones Sc^{3+} , Y^{3+} , La^{3+} , Lu^{3+} , y Ac^{3+} . Por otro lado los iones en los cuales los electrones desapareados previenen esta compensación, poseen un magnetismo permanente, se alinean paralelos al campo magnético aplicado, y se denominan paramagnéticos. Este tipo de comportamiento es característico de todos los iones tripositivos de los metales de las tierras raras, desde Ce^{3+} hasta Yb^{3+} (7, 16) y de los iones no tripositivos de los iones de los metales de las tierras raras, con excepción del cerio (IV) y del iterbio (II).

El principio de Hund de la máxima multiplicidad (7) sugiere que los electrones 4f desapareados responsables del paramagnetismo, deberán incrementarse regularmente en número, desde uno con el cerio (III) hasta siete con gadolinio (III) y entonces decrecer regularmente hasta uno con el iterbio (III) (tabla No. 6). Esto deberá sugerir un momento magnético permanente en el gadolinio (III) (configuración $4f^7$). Sin embargo,

TABLA 5

MOMENTO MAGNETICO PERMANENTE DE ESPECIES TRIPOSITIVAS EN MAGNETONES BOHR

ION	T E O R I C O		E X P E R I M E N T A L			
	HUND (9)	VAN VLECK (17)	$\text{Ln}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ (19)	* $\text{Ln}(\text{EDTA})^-$ (18)	*** $\text{Ln}(\text{DCTA})^-$ (18)	** $\text{Ln}(\text{Cp})_3$ (20)
La^{3+}	0.00	0.00				0.00
Ce^{3+}	2.54	2.56				2.46
Pr^{3+}	3.58	3.62	3.47	3.60		3.61
Nd^{3+}	3.62	3.68	3.52	3.60	3.5	3.63
Pm^{3+}	2.68	2.83				
Sm^{3+}	0.84	1.55-1.65	1.58	1.70	1.5	1.54
Eu^{3+}	0.00	3.40-3.51	3.54	3.60	3.2	
Gd^{3+}	7.94	7.94	7.90	7.90	8.2	7.98
Tb^{3+}	9.70	9.70	9.60			
Dy^{3+}	10.60	10.60	10.30			10.00
Ho^{3+}	10.60	10.60	10.40			
Er^{3+}	9.60	9.60	9.40			9.45
Tm^{3+}	7.60	7.60	7.00			
Yb^{3+}	4.50	4.50	4.30			4.00
Lu^{3+}	0.00	0.00				

* EDTA = ETILENDIAMINO TETRAACETATO

** Cp = CICLOPENTADIENO

*** DCTA = 1, 2-DIAMINOCICLO HEXANOTETRAACETATO

los datos sumarizados en la tabla 5, muestran claramente que el máximo momento está en el disprosio (III) y holmio (III). Es de interés también, que la naturaleza del grupo negativo asociado con el ión del metal de las tierras raras, es aparentemente sin influencia material.

Las sustancias paramagnéticas en general, han sido descritas por Van Vleck (17) en términos de la relación:

$$X_M = \frac{N\bar{\mu} B^2}{3kT} + N\bar{\alpha}$$

Donde:

X_M = Susceptibilidad magnética nuclear.

$N\bar{\mu}$ = Número avogadro.

B = Parte de baja frecuencia del momento magnético en magnetones Bohr.

k = Constante de Boltzman.

T = Temperatura absoluta.

$N\bar{\alpha}$ = Contribución combinada, independiente de la temperatura de la parte de alta frecuencia y de la susceptibilidad magnética.

h) Color de los cationes.

Un número de iones tripositivos de las tierras raras tienen colores bastante parecidos. Estos colores son más

TABLA 6 (21)

SECUENCIA DE COLOR DE IONES TRIPOSITIVOS

NUMERO ATOMICO	ION	ELECTRONES DESAPAREADOS	COLOR
57	La ³⁺	0	Incoloro
58	Ce ³⁺	1	Incoloro
59	Pd ³⁺	2	Verde
60	Nd ³⁺	3	Rojizo
61	Pm ³⁺	4	Amarillo; Rosa
62	Sm ³⁺	5	Amarillo
63	Eu ³⁺	6	Rosa Pálido
64	Gd ³⁺	7	Incoloro
65	Tb ³⁺	6	Rosa Pálido
66	Dy ³⁺	5	Amarillo
67	Ho ³⁺	4	Amarillo Rosa
68	Er ³⁺	3	Rojizo
69	Tm ³⁺	2	Verde
70	Yb ³⁺	1	Incoloro
71	Lu ³⁺	0	Incoloro

aparentes en sales cristalinas, pero persisten en solución y son aparentemente característicos de los cationes individuales, e indiferentes al anión presente. Interesantemente, estos colores, al menos cualitativamente, repiten los mismos del lantano al gadolinio y después al lutecio, tal como se muestra en la tabla No. 6, ya que, el color en especies iónicas está comúnmente asociado con electrones desapareados, y puesto que los iones que tienen n y $14n$ electrones más que el lantano (III) tienen color similar, esto da lugar a asociar el color directamente con el número de electrones sin aparear y a indicar que los colores similares están asociados con el estado basal electrónico.

- i) Preparación de Elementos Individuales de las Tierras Raras.

El aislamiento de las tierras raras como grupo no es difícil, y está usualmente basado en diferentes procedimientos de enriquecimiento para materiales naturales, bajo condiciones industriales. Una mezcla de óxidos de tierras raras, se prepara por el procesamiento ácido de concentrados, seguido por la precipitación con amoníaco, álcalis, ácido fluorhídrico, oxalato y otros reactivos, y calcinación del precipitado. Precipitando los elementos de las tierras raras como oxalatos, es po-

sible remover también cuantitativamente las principales impurezas, tales como calcio, hierro, etc.

El aislamiento de los elementos individuales de las tierras raras de sus mezclas es extremadamente complicado, y los compuestos puros de las tierras raras es más bien costoso.

Cuando el material en bruto tiene cantidades substanciales de tierras del cerio, la mezcla de las tierras raras, se trata primero para remover el cerio, oxidándolas al estado tetravalente (68), y la mezcla remanente es entonces separada en subgrupos.

La separación en subgrupos, es posible debido a que las tierras raras forman sales dobles con los metales alcalinos y con un número de ácidos inorgánicos, sulfúrico, carbónico, fórmico, etc. (69). Las sales solubles de las mezclas de las tierras raras, se tratan usualmente con sulfato de sodio o potasio. Las tierras del cerio son precipitadas como sulfatos escasamente solubles $\text{Ln}_2(\text{SO}_4)_3$ donde $\text{Ln} = \text{La-Gd}$ y las tierras del itrio permanecen en solución como complejos del tipo $\text{Na Ln}^*(\text{SO}_4)_3$, donde $\text{Ln}^* = \text{Gd-Lu}$. No se logra una separación bien definida por este método, debido a la solubilidad clara-

mente igual de los elementos intermedios, europio, gadolinio, terbio y la inevitable coprecipitación con el radical sulfato.

Las tierras raras individuales, se aislan usualmente de su grupo correspondiente. Los procedimientos de separación están basados en las ligeras diferencias de sus propiedades, comunes a la familia entera, tal como: cambios en la solubilidad de sus compuestos o formación de complejos, o en el comportamiento específico de algunas tierras raras, tal como valencia no usual.

El método de separación más antiguo, la cristalización fraccionada, está basado en el cambio gradual de la solubilidad de compuestos similares dentro del grupo. Este fue primero usado por Mendeleev para separar el lantano del didimio, una mezcla de praseodimio y neodimio. Los nitratos dobles de estos elementos y amonio, es decir, $\text{Ln}(\text{NO}_3)_3 \cdot 2\text{NH}_4\text{NO}_3 \cdot \text{nH}_2\text{O}$, fue posteriormente usado para separar los elementos del grupo del cerio.

Los primeros elementos en el grupo del itrio se separan cristalizando los bromatos, $\text{Ln}(\text{BrO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, y los últimos elementos, tulio, iterbio y lutecio, cristalizando dimetilfosfatos u oxalatos dobles. La cristalización de algunos tipos

de compuestos, se combina frecuentemente para separar las tierras del cerio. Aunque el procedimiento de la cristalización es muy simple, es muy tedioso y consume mucho tiempo. Se requieren muchas etapas de recristalización para obtener los compuestos puros, ya que la efectividad de cada etapa de separación decrece a la vez que la concentración del elemento principal se incrementa.

El método de cristalización fraccionada, ha sido materialmente mejorada recientemente por la introducción de agentes complejantes en la mezcla tratada de las tierras raras (70, 71, 72, 73). Esto aceleró considerablemente el procedimiento de separación, puesto que las características específicas de cada elemento, se acentúa algunas veces en compuestos complejos. De un modo similar la formación de complejos mejora la precipitación fraccionaria (74). Con dichos métodos, es posible aislar el itrio fácilmente de una mezcla de tierras raras y a la vez separar la mezcla en pequeños subgrupos: Lu-Ho y Dy-Gd. El proceso se lleva a cabo en dos etapas en presencia de ácido etilendiaminotetracético (EDTA); los mejores resultados se obtienen con los siguientes precipitantes, arreglados de acuerdo a su efectividad decreciente: oxalato

de amonio, ferrocianuro de potasio y una resina catiónica como adsorbente.

También puede ser usado un método electroquímico para aislar las tierras raras, individualmente, de sus mezclas o de sus diferentes fracciones. Cuando los detalles del proceso fueron clasificados, especialmente la función de la formación de complejos (75, 76, 77) fue como fue posible desarrollar un método preparativo para el aislamiento del samario, europio e iterbio por electrólisis sobre una amalgama. El método electroquímico, está siendo usado sucesivamente después de la separación final en la preparación de las tierras raras individuales.

El método cromatográfico usado por primera vez, por químicos americanos, (78), para separar las tierras raras, es hoy en día el método más efectivo. A lo largo de unos treinta años, la separación cromatográfica ha avanzado de tal modo que ésta puede ser usada para propósitos preparativos y analíticos. Ha sido empleado para preparar muestras puras de óxidos individuales de tierras raras, especialmente óxidos del grupo del itrio, antiguamente considerados como una empresa difícil.

En la separación industrial de grandes cantidades de mezclas de tierras raras, en contraste a la separación de pequeñas cantidades para propósitos analíticos, las condiciones óptimas son dependientes de factores especiales relacionados a consideraciones económicas.

En primera, el proceso se lleva a cabo a temperatura ambiente, aunque es conocido que el grado de separación se incrementa marcadamente con el incremento de la temperatura. En segunda, se usa una resina de intercambio iónico claramente gruesa (50 a 100 mallas), ya que la resistencia hidráulica de la columna a la solución, se incrementa marcadamente cuando se usa una resina fina, aunque la separación es mejor con una resina muy fina. Finalmente, es económicamente ventajoso operar con cargas específicas del material a separar, superior a los valores óptimos. El decremento en el grado de separación se compensa con el incremento del número de etapas. En una palabra, ésto se logra por un intento por usar un proceso más o menos continuo (79).

La primera etapa en la separación de la mezcla total de las tierras raras usualmente produce mezclas binarias o terciarias y concentrados ricos de las tierras raras indivi-

duales; en posteriores etapas estos últimos se purifican mientras que las mezclas binarias se separan en seguida. A lo menos se requieren tres etapas del proceso cromatográfico para obtener compuestos de pureza satisfactoria.

En recientes estudios sobre la separación cromatográfica de las tierras raras (78), el ácido cítrico fue el complejante usado para lavar las columnas. Sin embargo, el ácido cítrico ha sido reemplazado por agentes complejantes más efectivos; EDTA (80, 81, 82) y ácido nitrilotriacético (NTA). Como resultado del incremento de la concentración de las tierras raras en el eluato cuando se usa EDTA, no es necesario evaporar el eluato, y es posible precipitar los iones de tierras raras directamente de la solución. Esto tiende a una marcada simplificación del procesamiento de soluciones industriales. Sin embargo, el EDTA tiene algunas desventajas, debido a su baja solubilidad del ácido libre en el agua. Por esto es necesario operar a un pH claramente alto y como resultado de esto, cambiar el mecanismo del proceso, de tal modo que el coeficiente de distribución de los iones de las tierras raras entre la resina y la solución se incremente. La resina de intercambio iónico se satura con un catión que forme un

complejo más estable con EDTA que con las tierras raras. Cuando esta columna contiene en su parte superior la fracción de resina con los iones de las tierras raras adsorbidos se lava la concentración de los iones de las tierras raras en la fase acuosa, decrece automáticamente como resultado del ligamiento estable por los iones del metal ajeno. Esto resulta en un ligamiento estable de los iones de las tierras raras con las resinas; es decir, en un intercambio iónico dinámico normal.

La literatura reporta el uso de resinas en las formas de fierro (81), zinc o cadmio (83) y cobre (80). Todas estas formas proporcionan una separación satisfactoria de las tierras raras de los grupos del itrio y del cerio.

Debido al gran número de componentes en la mezcla y a la similitud de propiedades, el proceso preparativo o comercial para separar las mezclas de las tierras raras en componentes individuales, se caracterizan por continuos y de control automático. La preparación de componentes puros de tierras raras, sin contaminación por elementos cercanos del mismo grupo, depende del grado de perfección del método tecnológico y del método de control analítico.

Los recientes avances en la separación de mezclas naturales de tierras raras son el resultado del desarrollo de una gran variedad de métodos, cristalización acelerada, separación cromatográfica y extractiva, aislamiento de ciertas tierras raras por conversión a sus valencias "anómalas" y finalmente algunos métodos térmicos.

Un número de estos métodos están basados en la formación de complejos de los elementos de la tierras raras. Muchos ejemplos de la formación de complejos de las tierras raras con sales de ácidos inorgánicos y en particular ácidos orgánicos de los tipos de ácidos mono-, di-, tri- y retrabásicos, alifáticos o aromáticos, aminoácidos, ácidos sulfónicos y otros, muestran que las tierras raras forman complejos por enlace de coordinación al ligando, usualmente a través de átomos de nitrógeno terciarios.

En todos los casos de formación de complejos con radicales de ácidos inorgánicos u orgánicos o con moléculas neutras, el itrio trivalente y las tierras raras tienen un número de coordinación de seis. La capacidad complejante de las tierras raras, también se incrementa en la transición de La a Lu, es decir, cuando decrece el radio iónico del elemento. La

estabilidad de los complejos depende del pH del medio y usualmente decrece al incrementarse la acidez.

En el caso de ácidos monobásicos, las sales del ácido acético forman compuestos complejos de tierras raras del tipo de $\text{Me(I)}_3 \left[\text{Ln(III)} (\text{CH}_3\text{COO})_6 \right]$, los cuales son particularmente estables, puesto que las tierras raras no pueden detectarse por medio de Ferrocianuro de Potasio. En presencia de un exceso de sales de ácidos dibásicos, succinatos, glutaratos y adipatos, las tierras raras forman complejos del tipo $\text{Me(I)}_3 \left[\text{Ln(III)}\text{X}_3 \right]$ (donde X es el radical ácido), los cuales son muchomás estables para elementos del grupo del itrio.

Las sales de ácidos dibásicos insaturados con una estructura cis, maleico, citracónico, etc., se comportan de una manera similar. Los ácidos dibásicos aromáticos no forman complejos con las tierras raras. La estabilidad de los complejos, se incrementa marcadamente por la adición de grupos hidróxilo del grupo carboxílico, o de un tercer grupo carbóxico, o una combinación de grupos carbóxico e hidróxilo en el ácido. Si se le adiciona amoniaco a un complejo de ácido cítrico del tipo $\text{Me(I)}_3 \left[\text{Ln(III)} (\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7)_2 \right]$, donde $\text{Me(I)} = \text{K}, \text{Na}, \text{NH}_4$, las tierras raras no pueden ser detectadas por la

adición de fluoruros.

Las tierras raras forman complejos muy estables con EDTA disustituido cuando está presente en cantidades estequiométricas. La composición de estos complejos corresponde a: $\text{Me(I)} \left[\text{Ln(III)} \left\{ \text{N}_2(\text{CH}_2)_2(\text{CH}_2\text{COO})_4 \right\} \right]$. Todos los sitios de coordinación seis se saturan por una simple molécula del ligando (dos sitios por dos átomos terciarios).

CAPITULO II

ESPECTROMETRIA ANALITICA DE LAS TIERRAS RARAS

Aunque recientemente se ha logrado mucho en la separación de las tierras raras como un grupo de otros elementos en el sistema periódico, el progreso en análisis químico de las mezclas de las tierras raras y la determinación de su pureza, ha sido virtualmente nulo durante los últimos años. Esto no puede tomarse como una crítica a la ciencia de la química analítica o a sus practicantes, porque ninguno puede ser culpable del hecho de que las propiedades químicas de estos elementos sean similares, por lo cual, no puedan separarse por operaciones químicas convencionales. Todo el problema recae en la singular similitud de la configuración electrónica de los iones tripositivos de las tierras raras -la especie normalmente encontrada en soluciones acuosas raciones, se muestran en la tabla No. 4. Está inmediatamente manifiesto que, el orbital electrónico externo es el mismo para toda la serie. Esto sugiere la identidad en las propiedades químicas, pero puesto que los lantanones difieren uno de otro en número atómico, ésta deberá ser una diferencia en su configuración, esta diferencia, ocurre abajo en el subnivel

4f, como se explicó anteriormente. La nube protectora de electrones $5s^2 5p^6$, resguardan efectivamente a los electrones 4f de los campos magnéticos y eléctricos de otros iones, los cuales, podrían reaccionar con las tierras raras consecuentemente, los electrones 4f no están involucrados directamente en los enlaces.

Los electrones 4f, juegan un papel más activo en la estabilidad relativa de las configuraciones electrónica, cuando el subnivel 4f está casi vacío, medio lleno o casi completamente lleno, esto es la configuración del La^{3+} ($4f^0, 5s^2, 5p^6$), la cual es particularmente estable, puede ser obtenida con la pérdida de cuatro electrones del cerio atómico -dos del nivel 6s y dos del subnivel 4f-. Esta forma de cerio trivalente, es un agente oxidante muy conocido por químicos analíticos, similarmente, la configuración relativamente estable del Gd^{3+} ($4f^7, 5s^2, 5p^5$), es fácilmente lograda con la pérdida de únicamente dos electrones del Europio atómico.

El ión Europio divalente, exhibe suficiente estabilidad para permitir su determinación titulométrica. Finalmente, la pérdida de únicamente dos electrones del erbio atómico forma la configuración relativamente estable $4f^{14}, 5s^2, 5p^6$.

La especie iterbio atómico dispositivo, ha sido observado polarográficamente.

Al lado de estos llamados estados de oxidación anómalos, las pequeñas diferencias en propiedades químicas de las tierras raras pueden delinearse en un decremento en radio atómico al incrementarse al número atómico (llamada contracción lantánida). La tabla No. 4, muestra que estas diferencias son verdaderamente pequeñas. Es relevante notar que el radio iónico del Itrio cae en la mitad de la serie lantánida y es virtualmente idéntico al radio iónico del disprosio, holmio, erbio y tulio. La separación del itrio de las tierras raras, aún por vía de fraccionización por intercambio iónico, es por esto excesivamente dificultosa.

Puesto que el Itrio no es realmente un miembro de la serie lantánida, los espectroscopistas analíticos, pueden aplicar esta única similitud en sus propiedades químicas, a su conveniencia. Es frecuentemente de interés determinar partes por millón o cualquier cantidad fraccional de parte por millón de los lantánidos y de otros materiales. Uno de los pasos más fructíferos para la solución de este problema es

concentrar las tierras raras en una pequeña cantidad portadora de itrio y entonces determinar el contenido de tierras raras del portador por técnicas espectroscópicas.

Además de que los electrones 4f juegan un papel innegable en la determinación de las propiedades químicas de las tierras raras, también juegan un papel importante en el establecimiento de estados de energía dentro del sistema atómico. Consecuentemente, los estados de energía en los átomos de tierras raras individuales son tan singulares como ellos son para otros elementos y la energía de transición entre estos estados produce espectros que son altamente específicos. Estos espectros, son las propiedades más poderosas de estos elementos aprovechables por los científicos analistas para su explotación.

Posteriormente, se discutirá la aplicación de estos espectros al análisis de las mezclas de las tierras raras, a la valuación de la pureza de las tierras raras y a la determinación de las tierras raras en otras matrices.

a) Espectroscopía por Fluorescencia.

La energía ganada por los átomos de las tierras raras o sus iones, debido a la absorción de energía radiante,

puede ser perdida debido a una transferencia de energía por colisión, pero algo de la energía puede ser también radiada como emisión fluorescente. Para algunas de las tierras raras, estas transiciones fluorescentes ocurren en soluciones acuosas de los iones tripositivos. Aunque el espectro fluorescente de las tierras raras ha sido conocido desde 1930, sus aplicaciones analíticas no han sido muy extensas. Hay dos razones para este lento desarrollo: el espectro fluorescente es muy difuso, y la mejor longitud de onda para excitar la fluorescencia es de 2500 Å. Un arreglo óptico especial, ha sido desarrollado en el laboratorio por V. A. Fassel y ha sido empleado para determinar terbio en una mezcla de tierras raras (23, 24). Mediante este método, la variación para determinaciones de terbio a varias concentraciones varía de 1.8 a 2.5%. Este método provee un método analítico rápido y directo para la determinación del terbio en mezclas de tierras raras y concentrados de terbio. La razón principal para utilizar este método, se debe a que el terbio no posee una banda de absorción deseable para propósitos analíticos y a que, coincidentemente, el terbio posee uno de los espectros fluorescentes más intensos.

b) Espectroscopía por Rayos X.

Una de las técnicas analíticas más rápidamente desarrolladas, está basada en la medida de intensidad de los rayos X fluorescentes, emitidos cuando una muestra es irradiada con rayos X, suficientemente energéticos. Con la radiación excitante, obtenible de tubos de rayos X, con voltajes de operación de 50 ó 60 Kv (25). En comparación con el espectro de emisión óptico, el espectro L es notable en su simplicidad, como se muestra en la figura 2. En general, los instrumentos comerciales proporcionan una adecuada resolución, al igual que las líneas de interferencia, no son un obstáculo primordial. De este modo, el análisis preciso de las mezclas de las tierras raras, presenta otros problemas experimentales básicos. Estas dificultades, tienen su origen en el recubrimiento de los márgenes de absorción con las líneas espectrales fluorescentes. El diagrama muy simplificado de la figura 3, puede servir para ilustrar la naturaleza de este problema. Las figuras dentadas del lado izquierdo de la figura representan el espectro de absorción de las tierras raras individuales en la región L para estos elementos. Cada zona representa la longitud de onda de radiación excitante requerida para lanzar

un electrón L de uno de los 3 subniveles L, dando origen a las líneas fluorescentes L. Las tres líneas más fuertes de la serie L, se observan a la derecha (a altas longitudes de Onda), de las zonas de absorción. Cada una de las tierras raras, también absorbe radiación a alta y baja longitud de onda de la región de la zona de absorción, correspondiendo a la proyección de electrones, desde las capas K y M, respectivamente. En el modelo simplificado de excitación fluorescente y emisión colocado en el extremo inferior derecho de la figura 3, se ve como la radiación excitante incidente excitará una emisión fluorescente de átomos en la superficie de la muestra. Sin embargo, una penetración finita de radiación excitante, es también evidente. La parte de radiación incidente que penetra en la capa profunda, puede tener su distribución de intensidad alterada por la atenuación de la zona de absorción, particularmente en la región de longitud de onda más efectiva de radiación fluorescente excitante. En estas circunstancias de ineffectividad de la radiación incidente excitante, la radiación fluorescente de las capas internas de la superficie de los átomos puede ser deteriorada. Además de la absorción selectiva de radiación incidente, un segundo tipo de efecto interelemental se presenta. Este tipo se suscita de la absorción de radiación fluorescente excitada debajo

de la capa superficial de átomos. De este modo la línea $L\beta_2$ del tulio (1.463 \AA) se absorbe selectivamente por la zona de absorción L_{III} del erbio (1.483 \AA), si el erbio se encuentra presente en la muestra, y la línea $L\beta_1$ del tulio (1.530 \AA) es selectivamente absorbido por el $HO_{L_{III}}$ (1.535 \AA).

Hay un tercer tipo de interacción, pero difiere de aquellas que han sido discutidas previamente, en el sentido de que la intensidad de las líneas en esta interacción puede ser selectivamente mejorada por la presencia de otros elementos en la muestra. De este modo, si el holmio está presente en una muestra, en la cual se va a determinar terbio, la línea $Ho_{L\beta_2}$ (1.619 \AA) emitida en las capas profundas de átomos, es fácilmente absorbida por la zona de absorción $Tb_{L_{III}}$ (1.648 \AA), causando engrandecimiento de la intensidad de la línea $Tb_{L\alpha}$.

Debido a esas interacciones, es necesario determinar factores de corrección para los factores interelementales, si es que la mezcla se analiza cuidadosamente (26, 27). Cuando las mezclas consisten de un amplio rango de concentraciones, es necesario preparar un gran número de patrones de concentración conocida. Dichos patrones deberán tener una composición

aproximada a la que tenga la muestra para obtener los mayores resultados. Aunque la preparación de estas mezclas patrón además de tediosas consumen tiempo, esta técnica puede en ciertos casos ser muy ventajosa para el análisis de algunos tipos de mezclas de tierras raras.

Es particularmente deseable la espectrometría de Rayos X por fluorescencia, para la determinación de itrio en mezclas de tierras raras. La interferencia de líneas y superposición de zonas de absorción, no presentan serios problemas para su determinación. Debido a su número atómico significativamente bajo, el espectro L del itrio, es completamente separable del espectro equivalente en la Serie Lantánida. Pues to que las líneas K del itrio son excitadas fácilmente por radiación de tubos de rayos X de 50 ó 60 Kv., estas líneas han sido utilizadas con fines analíticos (28). Se ha observado que amplias variaciones en la composición total de los constituyentes de las tierras raras, puede producir diferencias en la absorción total que se refleja en cambios en la intensidad del itrio. Estos efectos, con otras variaciones en las condiciones experimentales que tienen efecto sobre la intensidad absoluta, puede ser compensada por técnicas de

estandarización interna (29, 30). La proximidad en longitud de onda de las líneas y límites de absorción del estroncio y zirconio a aquellas del itrio, sugiere que cualquiera de esos elementos pueden funcionar como estandar interno. Como una solución técnica ha sido utilizado el estroncio, ya que el zirconio tiene una fuerte tendencia a hidrolizarse cuando se encuentra en solución, provocando con esto una precipitación del zirconio. Para la determinación del itrio en minerales, es necesario hacer una separación preliminar del grupo de las tierras raras. Los resultados analíticos efectuados por Heidel y Passel (28) sobre unas muestras de 4 mg. de óxido por ml. de solución, con una concentración de 2 mg. de estroncio por ml. de solución, muestran una diferencia promedio de sensibilidad, comparada con técnicas de emisión óptica, de 2.77%.

La exactitud del análisis por fluorescencia de Rayos X depende de la complejidad de la mezcla, esto es, en el análisis de mezclas conteniendo todos los elementos de las tierras raras la exactitud es de $\pm 3 - 5 \%$ si la concentración total de estos elementos es de 5 - 100 %, y de $\pm 7 - 20 \%$ si la concentración total es de 0.2 - 5 %. En las mezclas de dos o tres componentes la exactitud es de $\pm 1 \%$.

Figura 2. Espectros L de Rayos X del
Disprosio, Holmio y Erblio.
(22)

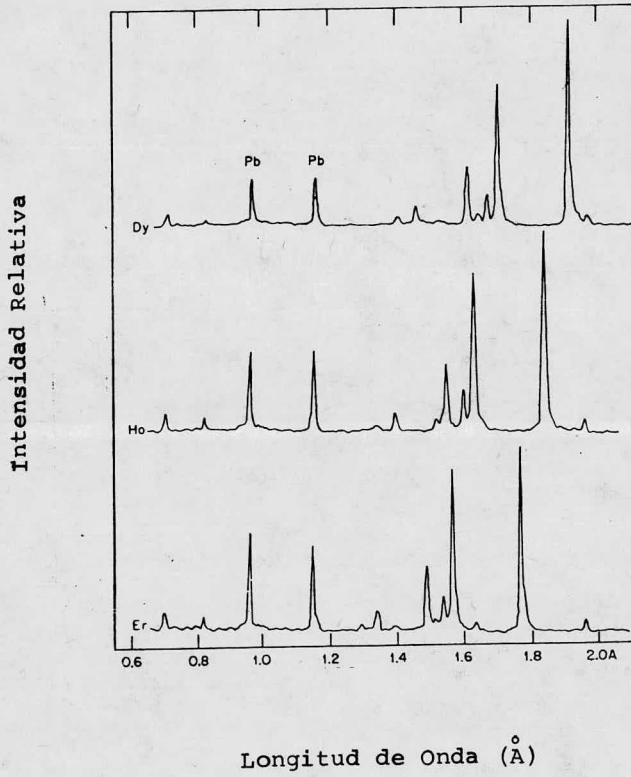
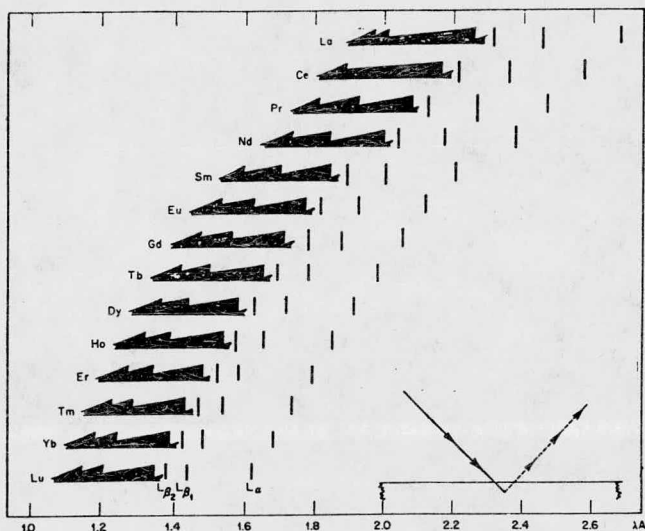


Figura 3. Límites de absorción L y espectros L de Tierras Raras. (22)



Límites de absorción L y espectros L_{α} , L_{β_1} , L_{β_2} .

La sensibilidad es de aproximadamente 0.1% y dependiendo de la complejidad de la mezcla, el tiempo de análisis varía de 30 minutos a 4 horas. El tiempo para determinar un solo elemento no exceda a 10 minutos (sin preparación de la muestra).

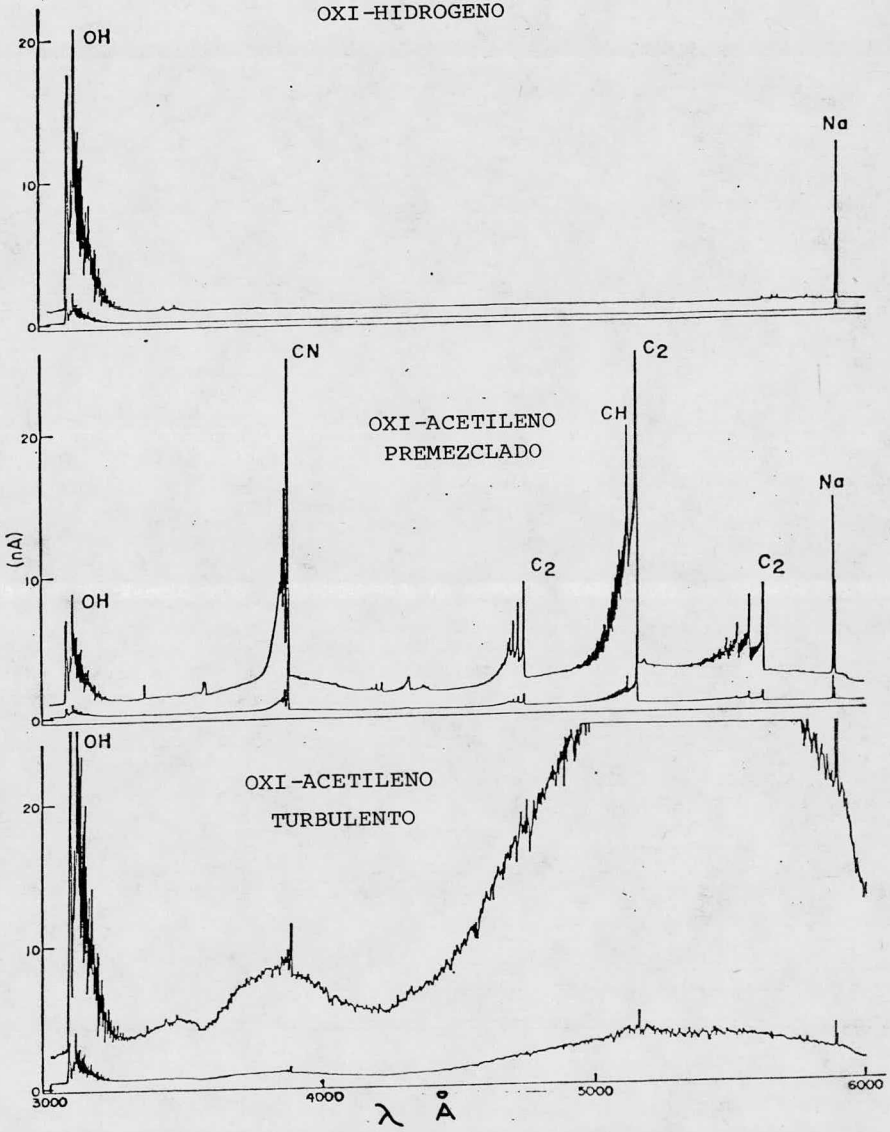
c) Espectroscopía por Absorción. ✓

El espectro de absorción de soluciones acuosas de las tierras raras en las regiones ultravioleta, visible y cerca a la región infrarroja, exhibe dos características distintivas: complejidad y bandas de absorción bien definidas. Estas características contrastan más fuertemente con las bandas claras, usualmente observadas para otros cationes inorgánicos y sugieren un origen distintivo de las bandas de absorción. Verdaderamente está ahora generalmente aprobado que esta definición de las bandas se debe a la transición electrónica en el subnivel 4f. Puesto que las capas externas 5s y 5p protegen a los estados de energía electrónica del nivel 4f de mayores perturbaciones de campos iónicos ajenos al sistema atómico, los estados están claramente definidos. Las transiciones entre estos estados, por lo tanto, resultan en las bandas bien definidas que se observan.

Una muy completa descripción de estos espectros fue lograda por Prandtl y Scheiner (31), 30 años atrás. A través de estos años, estas bandas fueron usadas solo para detección cualitativa, posteriormente para determinaciones semicuantitativas y ya con espectrofotómetros más refinados para análisis cuantitativo preciso de mezclas de tierras raras. Hoy en día cuando estos espectros se observan en espectrofotómetros comerciales, no se observan muchas estructuras finas de interés que observaron los primeros investigadores, pero esto no le resta utilidad analítica.

Las absorbidades molares medidas por un Espectrómetro Cary Modelo 14 se enlista en la tabla No. 7. Muchos de estos valores reportados en esta tabla son más altos que aquellos publicados recientemente. De este modo, este aparato no resuelve completamente las bandas. En comparación con la alta absorbidad molar exhibida por los complejos coloridos usualmente empleados en análisis espectrofotométricos, los valores para las bandas de las tierras raras son bajos. Consecuentemente, estas bandas son usadas primordialmente para determinar constituyentes mayores.

FIGURA 7



Los espectros de elementos en presencia de diferentes ácidos inorgánicos, son aproximadamente similares; por varias razones dicha media no es completamente equivalente. Por ejemplo, debido a la oxidación, como en el caso de Pr_2O_6 , la disolución de una muestra de una mezcla de óxidos de tierras raras en HCl tiende a la formación de Cl_2 , el cual tiene un espectro característico a 429 m. Por lo que, los cambios en la concentración del ión Cl da una pobre reproductibilidad, lo cual es probablemente debido a la formación de nuevas especies iónicas en la solución. Los iones nitrato absorben fuertemente en la región ultravioleta del espectro y puede interferir en el análisis. Los ácidos orgánicos no deberán estar presentes en la solución que se analice, puesto que cambian su coeficiente de extinción molar y pueden causar un desplazamiento en la posición de las bandas.

El ácido perclórico, que no tiene ninguna de estas desventajas, excepto algunas dificultades en la determinación del cerio, es el medio más conveniente para el análisis por este método.

Dado que estas bandas de absorción son usadas para determinar constituyentes mayores, es frecuentemente de inte-

rés lograr una máxima exactitud de los datos espectrofotométricos. Esta meta puede lograrse usando técnicas de colorimetría de precisión, o como los espectroscopistas la llaman, Espectroscopia Diferencial. De esta manera, C. V. Banks (33), ha observado que ciertas mezclas binarias y ternarias pueden ser analizadas con una desviación estandar del valor real de aproximadamente 0.20% del valor presente, una precisión comparable a la lograda por métodos químicos clásicos en otros elementos. Para obtener esta exactitud, es necesario hacer correcciones a la celda, en adición a tener una gran experiencia en mediciones espectrofotométricas.

En comparación a otros tipos de análisis de espectros exhibidos por las tierras raras, el procedimiento es simple y requiere de menos instrumentación. Desafortunadamente, no todos los elementos del grupo de las tierras raras poseen bandas usuales analíticamente; los elementos itrio, lantano y lutecio están desprovistos de bandas en la región óptica. Aunque el gadolinio y el terbio poseen bandas en la región ultravioleta, su utilidad es seriamente imposibilitada por las interferencias, debidas a la presencia de otras tierras raras o iones comunes en solución. En adición a esta defi-

Fig. 4. Espectros de absorción de los elementos de las Tierras Raras en HClO_4 1M (32)

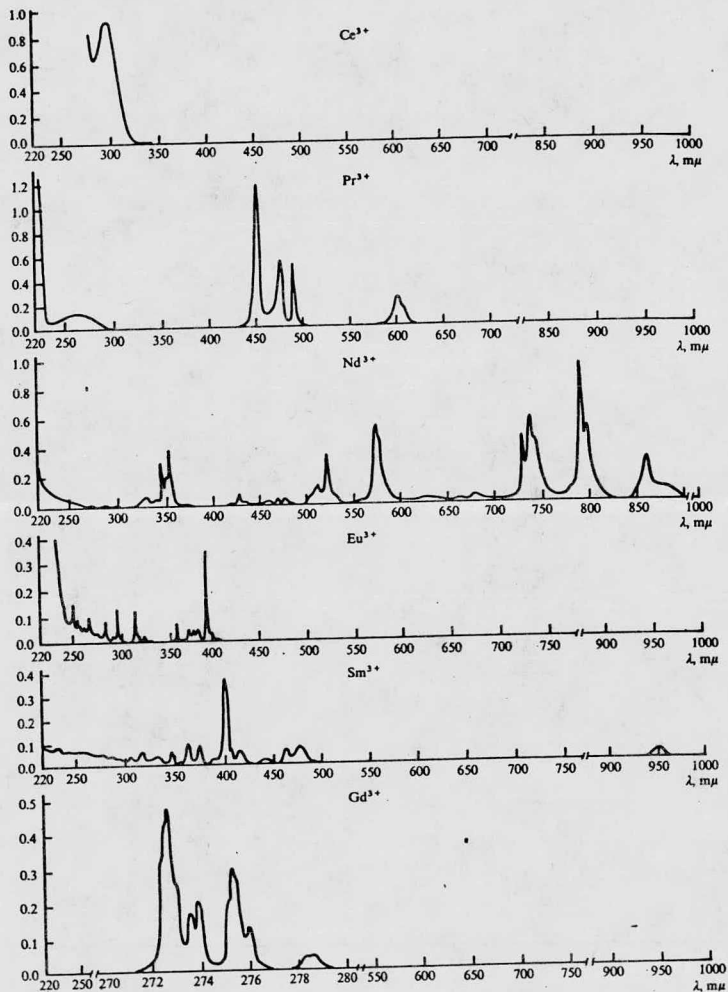
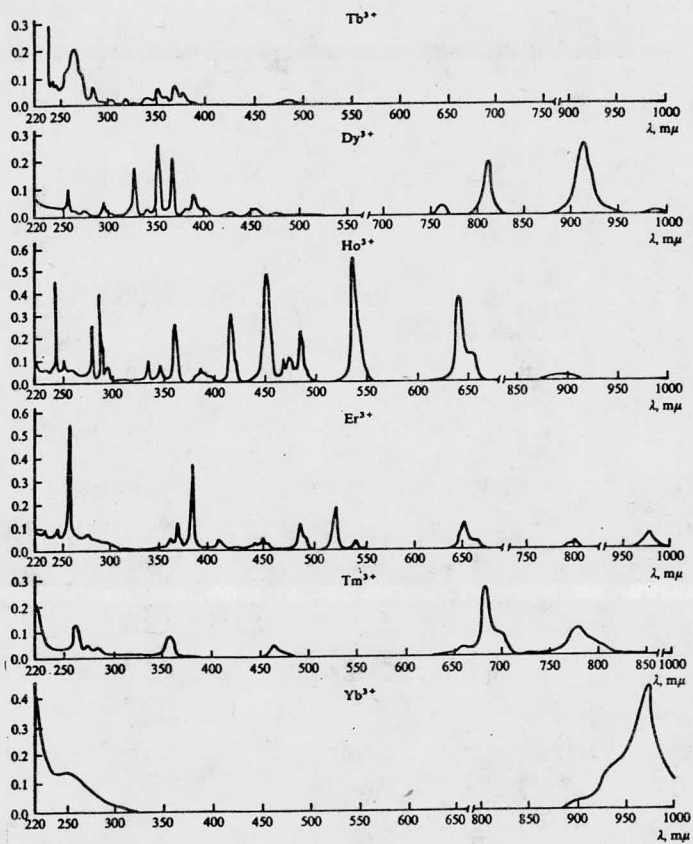


Fig. 4. (Continua)



ciencia para elementos específicos, las técnicas de absorción sufren también de su inhabilidad general para determinar trazas de impurezas de tierras raras, por lo que es necesario recurrir a otras técnicas espectrométricas para obtener una mayor información analítica.

d) Espectroscopía de Emisión Óptica.

En principio y en práctica, el espectro de emisión óptica puede utilizarse para la detección y determinación de todos los miembros del grupo de las tierras raras, ya sea en trazas o en niveles mayores de composición. Muchos de los espectros son muy complejos, ya que poseen cientos de líneas de intensidad más o menos uniforme y carecen de las líneas característicamente intensas encontradas en los espectros de emisión de otros elementos. La probabilidad de líneas de interferencia, es por lo tanto alta, por lo que difícilmente se encuentran líneas libres de interferencia. Esto se presenta especialmente en la determinación de trazas de impurezas de tierras raras en las tierras raras purificadas. De acuerdo a su complejidad, pueden dividirse arbitrariamente en tres grupos: 1) Espectro de La, Eu, Yb e Y; 2) Espectros más complicados de Sm, Gd, y Tm; 3) Espectros aún más complicados de Ce, Nd, Pr, Tb, Dy y

Er. Los elementos del primer grupo se determinan con gran sensibilidad. Otro problema planteado por la técnica de emisión óptima es común a todos los métodos espectrográficos para análisis de muestras no metálicas. Este problema se concierne a encontrar las condiciones de excitación que pueda producir espectros de suficiente precisión para lograr determinaciones que se hagan con la adecuada exactitud, especialmente para determinaciones de constituyentes mayores. La técnica más simple y más ampliamente usada para la excitación de muestras no metálicas, incluye la vaporización del óxido pulverizado, en una descarga de corriente de alta intensidad producida por un arco eléctrico de corriente directa. Desafortunadamente, la descarga del arco de corriente directa, es una fuente incontrolada, en la cual la temperatura de excitación varía continuamente de una manera no aleatoria. Ya que la temperatura de excitación es el parámetro físico que determina la intensidad de las líneas espectrales individuales, durante el ciclo de excitación ocurrirán fluctuaciones de intensidad bastante grandes. Los espectroscopistas analíticos, han demostrado que la compensación interna para estas fluctuaciones de intensidad puede ser lograda midiendo la relación de intensidad de la línea analítica con respecto a la línea de otro elemento simultáneamente.

neamente presente en la columna del arco. De este modo, la compensación interna solo tiene éxito si ambas especies están simultáneamente presentes en la columna del arco. Este requerimiento es más ampliamente satisfecho por el grupo de elementos de las tierras raras que por la mayoría de otros grupos de elementos. La presión de vapor relativa de los constituyentes en la muestra -o sus productos de reacción o descomposición- determinan su orden de introducción en la zona de descarga. Debido a la similitud en el comportamiento de vaporización entre la mayoría de los elementos en este grupo (34, 35, 36, 37, 38, 39). Para la determinación de trazas de impurezas de tierras raras en componentes purificados, es conveniente seleccionar una línea de la matriz para propósitos de estandar interno. Puesto que la relación de intensidades es proporcional a la relación de concentración, la observación de una relación de intensidad seleccionada, durante el ciclo de vaporización proporciona la información del grado de similitud en esta operación. La figura 5, muestra el comportamiento de las líneas seleccionadas para la determinación de impurezas en matrices de disprosio, holmio y erbio (tabla No. 8). Con la excepción del iterbio como impureza en una matriz de erbio, la pequeña volatilización selectiva es evidente. Esta es la situación que preva-

Fig. 5. Variación de la relación de intensidad durante el periodo de vaporización.

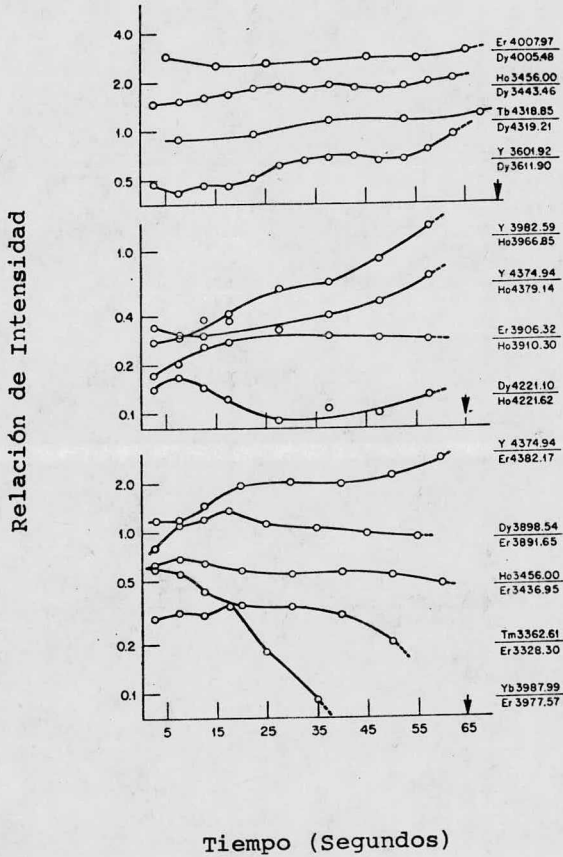


TABLA 8 (36)

LONGITUD DE ONDA DE LA PAREJA DE LINEAS, RANGOS DE CONCENTRACION DESCUBIERTA, LIMITES ESTIMADOS DE DETECCION Y PRECISION.

MATRIZ	IMPUREZA	PAR DE LINEAS Å	% OXIDO DE TIERRAS RARAS		DESVIACION PROMEDIO DE LA MEDIA %
			RANGO DE CONCENTRACION CUBIERTO	LIMITE DE DETECCION	
Dy	Tb	<u>Tb 4318.85</u> Dy 4319.21*	0.2-2.0	0.1	5.7
	Y	<u>Y 3601.92</u> Dy 3611.90	0.02-1.0	0.007	3.2
	Ho	<u>Ho 3456.00</u> Dy 3443.46	0.02-1.0	0.02	1.2
	Er	<u>Er 4007.97</u> Dy 4005.48*	0.02-1.0	0.02	4.9
Ho	Y	<u>Y 4374.94</u> Ho 4379.14**	0.01-1.0	0.005	3.1
	Y	<u>Y 3982.59</u> Ho 3996.85	0.01-1.0	0.008	4.5
	Dy	<u>Dy 4221.10</u> Ho 4221.62*	0.05-1.0	0.04	5.8
	Er	<u>Er 3906.32</u> Ho 3910.30**	0.01-1.0	0.01	4.8
Er	Y	<u>Y 4374.94</u> Er 4382.17	0.01-1.0	0.0007	5.8
	Dy	<u>Dy 3898.54</u> Er 3891.65*	0.01-1.0	0.005	6.3
	Ho	<u>Ho 3456.00</u> Er 3436.95**	0.01-1.0	0.005	2.7
	Tm	<u>Tm 3362.61</u> Er 3328.30**	0.01-1.0	0.001	4.5
Yb		<u>Yb 3987.99</u> Er 3977.57**	0.005-0.2	0.0001	5.9
	Yb	<u>Yb 2970.56</u> Er 2986.69*	0.01-1.0		2.9

* Longitud de Onda Medida por los autores (36)

** Longitud de Onda reportada pro Gatterer and Junkes (54)

Todas las otras longitudes de Onda de (55)

lece para la mayoría de las mezclas de las tierras raras. La relación más desfavorable se observa por el apareamiento de elementos en los sistemas tulio, iterbio y lutecio. En el grado de que el elemento analítico y la matriz se encuentren simultáneamente presentes en la columna del arco, podrá ser usada la estandarización interna para compensar parcialmente la extravagancia transitoria de la descarga del arco de corriente directa. Si no pueden ser utilizados elementos de las tierras raras puros, los elementos que no pertenecen a la familia de las tierras raras pueden ser usados como estándar interno. Los siguientes han sido recomendados para la determinación de los elementos de las tierras raras: Mo (40, 41), Ti (42), Fe_2O_3 (43), Sr (44), Pb (45) y Zr_2O_3 (46). Dichos estándares, son convenientemente usados en el análisis de aleaciones, donde la aleación puede servir directamente como electrodo, como en el caso del análisis de los metales fundidos para aleaciones de Ce (47) o Mg conteniendo Th y elementos del grupo del cerio (48).

En el análisis de minerales, especialmente aquellos con alta concentración de elementos de las tierras raras, el mineral mismo puede servir como muestra después de la descomposición y separación del volumen de sustancias no metálicas ta-

les como sílice, fósforo, materia insoluble, etc. (46, 49, 50). Ya que dichas mezclas contienen a casi todos los elementos de las tierras raras, el uso de un estandar interno que no pertenezca a la familia de las tierras raras se justifica, así también puede ser usado cerio, el cual puede ser fácilmente determinado por algún otro método (51). En el análisis de minerales con el grupo del cerio o itrio predominante, la selección del estandar interno es sencilla; lantano o cerio, pueden servir como el elemento de referencia para el grupo del itrio, y el Y para el grupo del cerio (49).

El análisis directo de rocas, meteoritos, tierras y algunas otras sustancias, es imposible, debido a la baja concentración de elementos de las tierras raras (52, 53). Los elementos de las tierras se concentran antes del análisis por separación de los principales componentes de la sustancia para ser analizada. Algunos de estos elementos son separados durante la descomposición de las muestras. Por ejemplo, silicio durante la descomposición de la muestra con $\text{HF} + \text{H}_2\text{SO}_4$ (52). Ca y Al como resultado de la precipitación de hidróxidos por la adición de un exceso de amoníaco o hidróxidos alcalinos y fierro, preferentemente separados por la extracción con eter de HCl 6-8N (52). Al mismo tiempo, un número de otras impurezas que

interfieran son también removidas de los elementos de las tierras raras.

Debido a la fácil solubilidad de los óxidos de las tierras raras, con la excepción del óxido cérico, en ácidos, se hace conveniente emplear procedimientos de excitación que son aplicables directamente a las soluciones. Tres técnicas han sido empleadas para este propósito. Estos procedimientos emplean descargas de arco de alto voltaje controlados, las cuales, en principio, deberán proporcionar la precisión deseada. En la técnica del crisol de grafito poroso, las descargas de chispa de alto voltaje, están directamente dirigidas al fondo del crisol electrodo de grafito poroso cilíndrico que contiene a la solución. La solución se alimenta a través de una acción de capilaridad, de tal modo que, una película delgada de líquido esté constantemente dispersada por las descargas de la chispa. En el procedimiento, descrito por Morris y Pepper (44) se pesan 100 mg., se disuelven en 10 ml. de agua destilada y 2 a 4 ml. de HCl en una placa caliente hasta que el óxido se ha disuelto completamente. La solución se enfría, se le agregan 100 microlitros de una solución de 0.05% de estroncio metálico y se añade agua destilada para dar una concentración final de 5 partes por millón de estroncio. Se analiza bajo las

siguientes condiciones: se usa como electrodo un crisol poroso de grafito, con un contraelectrodo de 1/8 de pulgada de grafito, una capacidad de 0.10 mf. Resistencia de 3 ohms., inductancia de 100 mh. Voltaje secundario de 12 000 volts. Radio frecuencia de 5 a 7 amperes. Número de chispas por medio ciclo de 4.

Exposición: 15 segundos de prechispa y 90 segundos de exposición. El rango de onda fotografiado es de 3450 a 4600 Å. La precisión de este método es de $\pm 10\%$ a un nivel de confianza de 99.5%. Este procedimiento, la determinación cuantitativa de elementos individuales de las tierras raras en mezclas complejas, está limitado solo a los elementos aprovechables para la preparación de patrones. Estos se preparan con óxidos de una pureza de 95 a 99.5%. La concentración de estos patrones es de 20 mg/ml. para disprosio, gadolinio, lantano, neodimio, praseodimio, samario e itrio; para los menos comunes, europio e iterbio la concentración es de 5 mg/ml., los patrones se aforan y se le agrega la misma cantidad de estandar interno, Sr, que a la muestra.

El uso de esta técnica de solución, elimina la posible heterogeneidad de la muestra.

El segundo procedimiento para la excitación directa de soluciones de mezclas de tierras raras, está basado en la técnica del disco rotatorio. Un electrodo en forma de disco de grafito poroso, rotatorio, el cual se sumerge en la solución a analizar, alimenta continuamente una capa superficial de solución, en la zona de descarga. Para este procedimiento, el estándar interno es cerio; el factor de dilución, es en este caso de 9 a 1. Puede obtenerse un coeficiente de variación de ± 2 a 3% de la cantidad presente, cuando el espectro se registra fotográficamente.

La tercera técnica para la excitación de soluciones, es la que se usa directamente en el Ames Laboratory of Iowa State University, para la determinación de impurezas comunes en los metales de las tierras raras. Las muestras se disuelven en HCl diluido a obtener una solución del 2% del metal. La solución para ser excitada se soporta en un electrodo especial diseñado por Zink (56) y que se muestra en la Fig. 6. El electrodo inferior tiene un canal axial de 0.025 in. de diámetro, a través del cual se introduce la solución en la columna de descarga. Las ondas de presión creadas por cada descarga de la chispa, causando una suficiente reducción de presión en la concavidad para bombear la solución en la zona de descarga. La tabla No. 9 muestra los resultados típicos obtenidos con este procedimiento.

Figura 6. Electrodo para el análisis de soluciones acuosas de tierras raras.

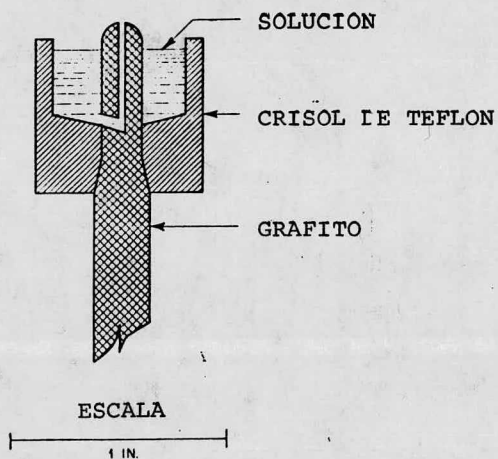


TABLA 9 (22)

DATOS ANALITICOS PARA LA DETERMINACION DE IMPUREZAS COMUNES
EN ERBIO METALICO

Impureza	Parte de Lf- neas, Å	Rango de Con- centración %	Límite de Detección Estimado%	Interferencias Å
Fe	<u>Fe 2599.39</u> Er 2596.96	0.01-0.5	0.008	Ta 2599.39
Cr	<u>Cr 2627.16</u> Er 2678.45	0.006-0.5	0.005	
Mg	<u>Mg 2795.53</u> Er 2802.53	0.008-0.03	0.03	Fe 2795.54
Ni	<u>Ni 3492.96</u> Er 3488.17	0.008-0.5	0.007	Ho 3492.10
Al	<u>Al 3961.52</u> Er 3950.87	0.003-0.5	0.002	
Ca	<u>Ca 3968.47</u> Er 3969.43	0.015-0.1	0.001	Y 3968.43

Una de las técnicas más simples, comunes y más preci-
sa de excitación, utiliza flamas operadas bajo condiciones con-
troladas. El espectro puede ser convenientemente producido
con un quemador-atomizador integral, el cual forma un aerosol
de solución directamente en flamas de oxihidrógeno, oxiacetile-
no; con estas flamas es posible lograr temperaturas de aproxi-
madamente 2900 y 3400 °C respectivamente. La energía de dis-
tribución en estas flamas es mucho menor que aquella obtenida
con descargas de arco o chispa. De hecho, el movimiento de la
distribución de energía a valores menores, es tan severa que,
cuando se examinan soluciones acuosas en flamas de oxihidróge-

no, la mayoría de las tierras raras no exhiben algún espectro de línea atómica. La mayoría de los elementos de las tierras raras tienen una tendencia a formar óxidos diatómicos (por ejemplo, LaO) en ciertas regiones de la flama y su presencia se manifiesta por espectros de emisión de bandas moleculares características. Para considerar primero las características gruesas de estos espectros, deberá notarse que muchos de los elementos en este grupo poseen sistemas de bandas en el intervalo de 4800 a 6000 Å. La consecuente alta incidencia de interferencias, hace esta región de pequeño uso analítico de mezclas de tierras raras; pero las prominentes bandas LaO en la región de 740 y 790 $\text{m}\mu$, las líneas intensas del europio a 469, 463 y 466 $\text{m}\mu$ y la línea del iterbio a 399 $\text{m}\mu$ son muy prometedoras desde un punto de vista analítico. Poluektov y Nikova (57), han demostrado que estos espectros pueden ser usados para la determinación de los elementos correspondientes en una variedad de mezclas a concentraciones arriba de 30%. Los experimentos realizados en los laboratorios Ames, indican que estas determinaciones pueden ser llevadas para completar el 100% de todos los tipos de mezclas de tierras raras. La intensidad de las líneas y bandas espectrales, pueden ser mejoradas por la adición de NH_4Cl a las soluciones acuosas (57), o por la

disolución de las sales de tierras raras en solventes orgánicos (58), por ejemplo, la adición de 4% (en volumen) de metanol, la intensidad del espectro del lantano se incrementa 5 veces (58), mientras un incremento de igual magnitud se logra por la introducción de elementos en la flama como soluciones de complejos TTA con Hexona (60). Para el lantano, la intensidad se incrementa 100 veces (61).

El comportamiento del lantano, ha sido estudiado en gran detalle, puesto que las tierras raras, así como muchos otros elementos no interfieren en su determinación. Esto está indicado por el número de trabajos publicados sobre la determinación de La en diferentes sustancias, en particular en vidrios especiales, uranio y thorio, así como en minerales y en preparación de elementos puros de tierras raras (ver tabla No. 10).

La serie entera de los elementos de las tierras raras, puede ser determinada en muchas combinaciones simples. La fotometría de flama, es un método general para los elementos de las tierras raras, excepto para el cerio y el praseodimio, y puede ser usada para determinaciones cuantitativas de cada elemento en una mezcla. Bajo las condiciones más desfavorables

la sensibilidad es de 0.5%. De este modo, es posible lograr en algunas mediciones de alta sensibilidad muy exactas.

e) Espectrometría de Emisión de Flama.

La emisión de flama es una técnica analítica, la cual está relacionada y es complementaria a la absorción atómica.

No es accidente que la mayoría de los parámetros importantes del proceso sean los mismos en emisión de flama y en absorción atómica. Los modernos espectrómetros reticulares equipados con quemadores especiales principalmente el quemador de rejilla de acetileno-óxido-nitroso, capaz de dar una banda de 0.5 \AA o menos en el primer orden. Las ranuras deberán ser ajustables para dar una gran intensidad en situaciones que no requieren de una alta resolución. Los espectrómetros actuales de 0.5 m. de longitud focal con ranuras ajustables o intercambiables, cumplen ampliamente los requerimientos (85).

Existen varias diferencias básicas entre absorción atómica y espectroscopia de emisión de flama. En absorción atómica, la única función de la flama es convertir el aerosol entrante en vapor atómico, el cual entonces puede absorber luz

de la fuente de luz primaria, la lámpara de cátodo hueco. Las especies atómicas interaccionan con la radiación electromagnética de la energía, lo cual es un requisito para producir una transición del estado basal de energía electrónica a un alto estado de excitación. Este fenómeno forma la base de la espectroscopia de absorción atómica.

La técnica de emisión de flama requiere que la flama cumpla con dos funciones: convertir el aerosol en un vapor atómico y entonces térmicamente elevar los átomos a un estado electrónico excitado. Cuando estos átomos retornan a su estado basal emiten luz, la cual se detecta por el instrumento. La intensidad de luz emitida está relacionada a la concentración del elemento de interés de la solución.

Existen de hecho, ciertas situaciones donde el uso de la emisión de flama puede ser recomendada. Puede ser usada cuando no se dispone de la lámpara adecuada y el número de muestras y el tiempo disponible no justifican obtener una. La emisión de flama tiene mejores límites de detección para algunos elementos. El registro de la emisión de flama puede ser usado para trabajos cualitativos y semicuantitativos, una porción del espectro se registra y se compara con un espectro de

referencia para determinar la presencia o ausencia de ciertos picos característicos de los elementos en cuestión (85).

Pero por otro lado, la estrecha similitud en las propiedades químicas de las tierras raras o elementos lantánidos ha impedido el uso de las técnicas clásicas para el análisis cuantitativo de la mayor parte de las mezclas de las tierras raras (22). De cualquier modo, los espectros de emisión convencionales de arco o chispa de la mayoría de los elementos de las tierras raras son muy complejos como ya se mencionó anteriormente.

Un mayor avance en el análisis espectrométrico de las tierras raras, resulta del descubrimiento de que la flama del oxiacetileno enriquecido puede producir y excitar los átomos libres de los elementos de las tierras raras (86). El espectro resultante es muy simple comparado con el espectro de arco o chispa, y es posible lograr una adecuada resolución espectral. La aplicación de las flamas de oxiacetileno para el análisis de las mezclas de las tierras raras ha sido recientemente revisado (84). En donde los valores observados, se comparan con aquellos obtenidos con absorción atómica y por excitación directa de chispa de alto voltaje.

En dicho trabajo, asumen que existen varios factores que sugieren que la observación de los espectros emitidos en la zona interconal de la flama de oxiacetileno, enriquecido premezclado, deberá proporcionar un significativo adelanto en la experimentación de límites de detección. El flujo casi laminar de la mezcla de combustible oxidante, proporciona una flama con considerablemente menos ruido de emisión de fondo que aquella que se logra con oxiacetileno turbulento del nebulizador comunmente usado, Beckman. También el nivel de emisión de fondo en la zona interconal de la flama de oxiacetileno enriquecido es remarcadamente menor en comparación con las flamas de difusión turbulentas más estequiométricas. Los registros que se muestran en la fig. 7, indican que el nivel de fondo en la flama convencional de oxihidrógeno, es considerablemente menor. De este modo, la naturaleza químico-reductora de la zona interconal del oxiacetileno y su temperatura de alta excitación, deberá contribuir a un incremento natural en líneas atómicas de emisión en comparación con la flama de oxihidrógeno. Los datos obtenidos se tabulan en la tabla 11.

En 1966, Amos y Willis (90) introdujeron la flama de óxido nitroso-acetileno para la atomización de elementos refractarios y determinación de absorción atómica. Su ventaja

para la atomización aumenta, debido a la atmósfera altamente reductora mantenida en la zona roja de la flama (91) o a su temperatura relativamente alta. Los mismos factores, combinados con la energía de alta excitación de la flama, han encausado a un interés en emplearla para espectrometría de emisión de flama, siendo en la actualidad la flama de predilección para los análisis de emisión de flama por su sensibilidad y conveniencia (85). En 1967, Amos (93) reportó que la flama fue superior para la emisión de los elementos de las tierras raras y aluminio. En 1968, Pickett y Kiortyohann (87), describieron las características generales de emisión para 34 elementos en solución acuosa, usando la flama premezclada en un mechero de flujo laminar, pero solo tres elementos de las tierras raras fueron incluidos en su estudio. Debido a que sus límites de detección fueron significativamente mejores que aquellos que se habían publicado anteriormente, a Kniseley, Buttler y Fassel (88) se les hizo apropiado completar la tabla para todos los elementos de las tierras raras y apreciar la aplicación de la flama de acetileno-oxidonitroso, como una fuente de emisión para el análisis de las mezclas de tierras raras. Los límites de detección que determinaron se enlistan en la tabla 12. Estos límites de detección, se definen como la concentración del

elemento que produce una señal igual al doble de la raíz cuadrada del valor medio del ruido. Los límites de detección de emisión se enlistan para soluciones acuosas y en alcohol absoluto. Para la mayoría de elementos el uso de soluciones alcohólicas mejora los límites de detección en un factor de dos a cuatro. El mejoramiento más pronunciado, se observa en el iterbio, donde el uso de una solución alcohólica aumentó el límite de detección en un factor de diez. Los valores en los límites de detección para los lantánidos pueden mejorarse en factores de 2 a 3 por la adición de altas concentraciones (1000 g/ml.) de un elemento fácilmente ionizable, por ejemplo el potasio, para reducir la ionización de los átomos de las tierras raras.

TABLA 7 (32)

ABSORBIDADES MOLARES DE LAS TIERRAS RARAS A DETERMINADA LONGITUD DE ONDA ANALITICA

LONGITUD DE ONDA m μ	ABSORBIDAD MOLAR, LITROS/MOL-CENTIMETRO									
	Nd	Pr	Sm	Eu	Gd	Dy	Ho	Er	Tm	Yb
272.2	0.210	1.13	0.166	0.335	4.20	0.215	0.227	0.698	0.685	0.365
287.0	0.185	0.511		0.132		0.140	3.59*	0.316	0.521	0.266
350.4	2.60		0.052			2.54*	0.057	0.096	0.145	
354.0	5.20*		0.087			0.737	0.047	0.382	0.454	
361.1	0.042		0.453	0.053		0.271	2.34*	0.296	0.801	
365.0	0.025		0.244	0.062		2.10*	0.331	1.94	0.154	
379.6	0.067		0.052	0.299		0.252	0.047	7.18*		
394.2	0.025		0.148	3.06*		0.233	0.123	0.096		
401.5			3.31*	0.097		0.187	0.038	0.086		
444.2		10.49*	0.044			0.047	0.454	0.306		
450.0	0.025	1.29				0.261	4.16	0.497		
521.6	4.41*						0.047	2.10		
533.5	1.68						0.076	3.20*		
537.0							5.16*	0.076		
575.5	6.93*	0.102								
610.4							3.53*	0.153		
683.0	0.336								2.56*	
739.5	7.20*								0.058	
794.0	11.73*					0.084		0.143	0.579	
908.0						2.46*	0.113			0.089
973.0			0.052			0.047		1.29		2.12*

* Banda de absorción significativamente analítica.

NOTA: Todas las soluciones contienen 20 mg de óxido de 1 ml de HClO₄ IM (excepto para el caso del Er, 10 mg/ml)

TABLA 10

DETERMINACION DE ELEMENTOS DE TIERRAS RARAS POR FOTOMETRIA DE FLAMA

ELE- MENTO	LINEA ANALITICA	FLAMA	SOLUCION	EFFECTO DE IMPUREZA	SUSTANCIA ANALIZADA	RANGO DE CONCENTRACIONES	% EXACTITUD	REFEREN CIAS
La	437, 442 560	O ₂ -C ₂ H ₂	50% MeOH	Ca, Fe y B interfiere en las determinaciones, basadas - en la banda 437 mμ Co, Ni, Ca, Mn, Al, Cr, Ti, Zr y Th reducen la intensidad del espectro.	ThO ₂ , Uranil sulfato, vidrios, óxido de didimio.	5-10 μg/ml (arriba de 0.1%)	± 10	(58)
	743, 790	O ₂ -H ₂	50% MeOH	Metales alcalinos - en particular Li y K (100 μg/ml) incrementa la intensidad de las líneas.				
	442, 560 743		TTA (complejos en Hexona)	Al, Ti, en cantidades mayores al lantano, interfieren - con las determinaciones basadas en - la banda de 743 mμ. U, Al, Ti, Li, Cu, Nd y Zr interfieren en las bandas 442 y 560 mμ.	Sales puras de Lantano.	= 0.05 μg/ml		(61)
	790				Mezcla de tierras raras de Minerales y Vidrios.			(62)
	560	O ₂ -H ₂	Acuosa	Un exceso de 3 veces de Ce no interfiere.	Aceros, después de la separación de los elementos de las tierras raras como fluoruros.	10-40 μg/ml		(63)

TABLA 10 (CONTINUA)

ELE- MENTO	LINEA ANALITICA	FLAMA	SOLUCION	EFFECTO DE IMPUREZA	SUSTANCIA ANALIZADA	RANGO DE CONCENTRACIONES	% EXACTITUD	REFEREN CIAS
La	432, 442	O ₂ -H ₂	Acuosa	HNO ₃ , H ₂ SO ₄ y H ₃ PO ₄	U, Fe, Mg			(64)
La	790	O ₂ -H ₂	HCl 0.1N con 1-2% NH ₄ Cl	Reducen la intensi- dad del espectro.	Mezcla de Oxidos de tierras raras.	0.1 - 20%	± 3-7	(57)
Eu	459	O ₂ -C ₂ H ₂	HCl 0.1N con 1-2% NH ₄ Cl		Mezcla de Oxidos de tierras raras.	0.3 - 20%	± 3-7	(57)
	459	O ₂ H ₂	HCl 0.5N	Cambio de intensi- dad en presencia de elementos de tierras raras.	Sales de Europio	0-1.6 μg/ml	± 1.8	(65)
Er	555	O ₂ -C ₂ H ₂	Acuosa, Clorhídri ca.	A una relación 1:1 fuerte interferen- cia por Gd, Tb, Dy, Ho e Yb.	Sales de Europio.	0-600 μg/ml	± 6-10	
Yb	399	O ₂ -C ₂ H ₂	HCl 1.0N con 1-2% NH ₄ Cl		Mezcla de Oxidos de tierras raras.	0.003-20%	± 3-7	(57)
	535	O ₂ -C ₂ H ₂	Acuosa, Clorhídri ca.	A una relación 1:1 fuerte interferen- cia por Er, Tm, Lu e Y.	Sales de Yb.	0-60° μg/ml	± 10%	
Y	598, 614	O ₂ -C ₂ H ₂	HCl 1.0N con 1-2% NH ₄ Cl		Mezcla de Oxidos de tierras raras.	0.003-20%	± 3-7	(57)
	615	O ₂ -C ₂ H ₂	Acuosa, Clorhídri ca.	A una relación 1:1 fuerte interferen- cia por Gd y Tb	Sales de Y.	0-500 μg/ml	± 6-10%	

TABLA 10 (CONTINUA)

ELE- MENTO	LINEA ANALITICA	FLAMA	SOLUCION	EFECTO DE IMPUREZA	SUSTANCIA ANALIZADA	RANGO DE CONCENTRACIONES	% EXACTITUD	REFEREN CIAS
Y	597, 613	O ₂ -C ₂ H ₂	Complejos con TTA - en 4-me-- til-2-pen tanona.			a 597 mμ 0.25-20 μg/ml a 613 m 0.55-20 μg/ml		(66)
Oxidos de tie rras - raras.	En base a diferen-- tes ban-- das.		Acuosa			= 0.5%	± 3	(67)

TABLA 11 (84)

LIMITES DE DETECCION OBTENIDOS POR EMISION DE FLAMA DE OXIACETILENO

ELEMENTO	LONGITUD DE ONDA Å	F L A M A		EXCITACION POR CHISPA (FONDO POROSO)
		EMISION	ABSORCION	
Ce	3942.75			25
	4012.39			10
	4186.60			3
	5697.00	10		
	5699.23	10		
Dy	3407.79			2
	4186.78	0.3		
	4211.72	0.1	0.2	
Er	3372.76			2
	4007.97	0.3	0.2	
	4151.10	1		
	5826.79	1		
Eu	4205.05			0.5
	4594.03	0.003	0.2	
Gd	3422.47			0.5
	3684.13		4	
	4346.46	4		
	4346.62			
	4519.66	2		
Ho	3398.98			0.5
	4103.84	0.1		
	4163.03		0.3	
La	3337.49			0.3
	3927.56		80	
	3949.10			1
	5791.34	1		
Lu	2911.39			0.5
	3312.11	0.2	50	
	4518.57	0.5		
Nd	4012.25			5
	4034.24		2	
	4883.81	1		
	4924.53	1		

TABLA 11 (CONTINUA)

LIMITES DE DETECCION OBTENIDOS POR EMISION DE FLAMA DE OXIACETILENO

ELEMENTO	LONGITUD DE ONDA Å	F L A M A		EXCITACION POR CHISPA (FONDO POROSO)
		EMISION	ABSORCION	
Pr	4100.75			2
	4939.74	2		
	4951.36		6	
Sm	3634.29			3
	4596.74		5	
	4883.77	0.6		
	5175.42	0.8		
Tb	3509.17			3
	3901.35	4		
	4326.47	1	2	
Tm	3131.26			2
	4094.19	0.3	0.1	
	4105.84	0.2		
Y	3242.28			0.2
	3710.30			0.1
	4077.38	0.3	0.3	
	4102.38	0.3		
	4128.31	0.5		
Yb	3289.37			0.04
	3987.98	0.05	0.04	

LÍMITES DE DETECCIÓN DE EMISIÓN PARA LA FLAMA DE N₂O-C₂H₂

Elemento	Longitud de onda (Å)	Concentración Mínima determinable (% en muestra original)						Emisión Espectrográfica** (arco c.d.)
		Límite de detección (µg/ml)		Emisión de flama		Absorción	Absorción	
		Emisión (Sol. H ₂ O)	Absorción* (Sol. Alcohólica)	(Sol. H ₂ O)	(Sol. Alcohólica)	de flama (Sol. H ₂ O)	de flama (Sol. H ₂ O)	
Sc	3613.84							0.0003
	3907.49	0.03	0.03		0.003	0.003		
	3911.81	0.03	0.01	0.2	0.003	0.001	0.02	
	4020.40		0.05			0.005		
Sm	3609.49							0.01
	4296.74			5			0.5	
	4760.27	0.2	0.05		0.02	0.005		
	4783.10		0.06			0.006		
	4883.77		0.05			0.005		
Tb	4883.97							
	3509.17							0.08
	4318.85	0.4	0.2		0.04	0.02		
Tm	4326.47	0.5	0.4	2	0.05	0.04	0.2	
	3462.20							0.03
	3717.92	0.02	0.01		0.002	0.001		
Y	4094.19			0.1			0.01	
	3620.94	0.04	0.3		0.04	0.03		
Yb	4077.38			0.3			0.03	
	3694.19							0.003
	3987.98	0.002	0.0003	0.04	0.0002	0.00003	0.004	

* referencia (95)

** calculado de valores en referencia(96)

LÍMITES DE DETECCIÓN DE EMISIÓN PARA LA FLAMA DE $N_2O-C_2H_2$

Elemento	Longitud de onda (Å)	Concentración Mínima determinable (% en muestra original)						Emisión Espectrográfica** (arco c.d.)
		Límite de detección (µg/ml)		Emisión de flama		Absorción de flama	Emisión	
		Emisión (Sol. H ₂ O)	Absorción* (Sol. Alcohólica)	(Sol. H ₂ O)	(Sol. Alcohólica)	(Sol. H ₂ O)		
Sc	3613.84						0.0003	
	3907.49	0.03	0.03		0.003	0.003		
	3911.81	0.03	0.01	0.2	0.003	0.001	0.02	
	4020.40		0.05			0.005		
Sm	3609.49						0.01	
	4296.74			5			0.5	
	4760.27	0.2	0.05		0.02	0.005		
	4783.10		0.06			0.006		
	4883.77		0.05			0.005		
	4883.97							
Tb	3509.17						0.08	
	4318.85	0.4	0.2		0.04	0.02		
	4326.47	0.5	0.4	2	0.05	0.04	0.2	
Tm	3462.20						0.03	
	3717.92	0.02	0.01		0.002	0.001		
	4094.19			0.1			0.01	
Y	3620.94	0.04	0.3		0.04	0.03		
	4077.38			0.3			0.03	
Yb	3694.19						0.003	
	3987.98	0.002	0.0003	0.04	0.0002	0.00003	0.004	

* referencia (95)

** calculado de valores en referencia(96)

BIBLIOGRAFIA

1. RARE EARTHS "The Fraternal Fifteen"
U. S. Atomic Energy Comission. Division of Technical
Information
Oak Ridge, Tennessee, (December 1964)
2. THE RARE EARTHS
F. H. Spedding. & A. H. Daane
Ames Laboratory, Iowa State University
John Wiley & Sons, Inc., New York, (1961)
3. ANALYTICAL CHEMISTRY OF THE ELEMENTS
"Analytical Chemistry of Yttrium and the Lantanide
Elements"
D. I. Ryachikov an V. A. Ryabukhin
Halsted Press, New York, (1970)
4. VINAGRADOP, A. P.
Introductory Article in "Handbook of Physical Constants
for Geologists"
Moskow, IL, (1949)
5. VINOGRADOP, A. P.
Geokhimiya, No. 1, y, (1966)
6. GERASIMOVSKII, V. I.
Redkozemel 'nve Elemnty
Moscow, Izdatel'stvo an SSSR, (1958)
7. YOST. D. M., H. RUSSEL and C. S. GARNER
The Rare-Earth Elements and Their Compounds
John Wiley and Sons, New York, (1947)
8. VICKERY, R. C.
Chemistry of the Lanthanons
L., Butterworths Sci. Publ. (1953)
9. HUND F.
Z. Physik, 33, 855, (1925)

10. ALBERTSON, W.
Phys. Rev., 45, 499, 1934; 47, 370, 1935;
Astrophys. J., 84, 26, (1939)
11. MEGGERS, W. F.
Rev. Modern Phys., 14, 96, (1942)
Science 105, 514, (1947)
12. MEGGERS, W. F. and B. SCRIBNER
Bur. of Stand. 5, 73 (1930)
13. SEABORG, G.
Man-Made Transuranium Elements
Prentice Hall, New York (1963)
14. SEABORG, G.
Nucleonics, 5, 16, (1949)
15. TEMPLETON, D. H. and C. H. DAUBEN
J. Am. Chem. Soc., 76, 5237 (1957)
16. SELWOOD, P. W.
Mangetochemistry, 2nd. Ed.
Interscience Publishers, New York, (1956)
17. VAN VLECK, J. H. and FRANK, A.
Phys. Rev. 34, 1494, 1625, (1929)
18. MOELLER, T. and HORTWITZ, E. P.
J. Inorg. & Nuclear Chem.
19. CABRERA, B. and DUPERIER, A.
Compt. Rend., 188, 1640, (1929)
20. BIRMINGHAM, J. M. and WILKINSON, G.
J. Am. Chem. Soc., 78, 42, (1956)
21. MAIN SMITH, J. D.
Nature, 120, 583, (1927)
22. FASSEL, V. A.
Anal. Che. 32, 11, 19A, (October 1960)

23. HUKU, F. B., HEIDEL, R. H. and FASSEL, V. A.
J. Opt. Soc. Am. 43, 400-404, (1953)
24. FASSEL, V. A. and HEIDEL, R. H.
Anal Chem. 26, 1134, (1954)
25. SALMON, M. L. and BLACKLEDGE, J. P.
Norelco Rept., 3, 68, (1956)
26. DUNN, H. W.
AEC, Rept. ORNL-1917 (Aug. 14, 1955)
27. LYTIE, F. W., BOSTFORD, J. I. and HELLER, H. A.
U. S. Bureau of Mines, Rept. Invests. 5378 (Dec. 1957)
28. HEIDEL, R. H. and FASSEL, V. A.
Anal. Chem., 30, 176, (1958)
29. ADLER, I., AXELROD, J. M.
Spectrochim. Acta 7, 91, (1955)
30. HEVESEY, G. VON
"Chemical Analysis by X-Ray and Its Application"
Mc. Graw-Hill, New York (1932)
31. PRANDTL, W. and SCHEINER, K.
Z. Anorg. U. Allgem. Chem., 220, 107, (1934)
32. BANKS, C. V. and KLINGMAN, D. W.
Anal. Chim. Acta, 15, 356, (1936)
33. BANKS, C. V., SPOONER, J. L. and O'LAUGHLIN, J. W.
Anal. Chem., 30, 458, (1958)
34. FASSEL, V. A.
J. Opt. Soc. Am. 39, 187, (1949)
35. FASSEL, V. A., COOK, H. D., KROTZ, L. C., KEHRES, P. W.
Spectrochim. Acta 5, 201, (1952)
36. FASSEL, V. A., QUINNEY, B., KROTZ, L. C., LENTZ, C. P.
Anal. Chem. 30, 419, (1958)
37. FASSEL, V. A., WILHELM, H. A.
J. Opt. Soc. Am., 38, 518, (1948)

38. FASSEL, V. A., KNISELEY, R. N., QUINNEY, B. B.
Spectrochim. Acta 13, 300, (1959)
39. LOPEZ DE AZCONZ, J. M.
Bol. Inst. Geol. y Minero España, 15, 270, (1941)
40. RUSSEL, R. G.
Univ. Chicago, Rept. CC-2237, (Dec. 1944)
41. SCHRIBNER, B. F., MULLIN, H. R.
Natl. Bur. Standards, Rept. A 2907, (Sept. 1945)
42. MC. CLELLAND, J. A. C.
Analyst, 74, 529 (1949)
43. NORRIS, J. A., PEPPER, D. E.
Anal. Chem. 24, 1399, (1952)
44. FELDMAN, C., ELLENBORG, J. Y.
Anal. Chem., 30, 418, (1958)
45. MC. CARTY, C. N., SCRIBNER, L. R.
Ind. Eng. Chem. Anal. Ed., 10, 184, (1938)
46. KENNEDY, W. R.
Appl. Spectroscopy, 9, 22, (1955)
47. HUNEMORDER, E. J., HESS, T. M.
Anal. Chem. 29, 236, (1957)
48. BUTLER, J. R.
Spectrochim Acta, 9, 332, (1957)
49. WHITE, L. A., GERRING, M., DE LA HABA, D. S.
U. S. Bureau of Mines, Rept. Invest. No. 5454 (1959)
50. ROSE, H. J., JR., MURATA, K. J., CARRON, M. K.
Spectrochim. Acta, 6, 161, (1954)
51. BERMAN, S.
Geochim. et Cosmochim. Acta, 12, 271, (1957)
52. HELD, S.
Spectrochim. Acta, 16, 588, (1960)

53. GATTERER, A., JUNKES, J.
Specola Vaticana, Citta del Vaticano, (1945)
54. HARRISON, G. R.
M. I. T. Wavelength Tables
Wiley, New York (1939)
55. ZINK, T. H.
Appl. Spectroscopy, 13, 94, (1959)
56. POLUEKETOV, N. S., NIKONOVA, M. P.
Ulrain. Knim. Zhur., 25, 217, (1959)
57. MENIS, O., RAINS, T. C., DEAN, J. C.
Anal, Chim., Acta, 19, 179, (1958)
58. KONOPICKY, K., SCHMIDT, W.
Z. Anal. Chem., 173, 358, (1960)
59. RAINS, T. C., HOUSE, H. P., MENIS, O.
Anal, Chim., Acta, 22, 315, (1960)
60. MENIS, O. RAINS, T. C., DEAN, J. A.
Anal, Chem., 31, 187, (1959)
61. ISHIDA, R. J.
J. Chem. Soc. Japan, Pure Cem. Sect., 76, 60, (1955)
62. GOTO, H., IKEDA, S., SUDO, E.
Nippon Kagaku Zasshi, 81, 80, (1960)
63. ALBINATI, J. F. P., De.
Anales. Asoc. Quim. Arg., 43, 106, (1955)
64. RUF, E.
Angew. Chem., 73, 338, (1961)
65. CARNES, W. J., DEAN, J. A.
Anal, Chem., 33, (1961)
66. MENIS, O.
U. S. AEC, CF-59-8-141, 1959, C. A., 57, 6595, (1962)
67. JAMES, C.
J. Am. Chem., Soc., 33, 1326, (1911)

68. GIBBS, W.
Am. Chem. J., 15, 546, (1894)
69. GORDON, L., BRANDT, R. A.
Anal. Chem. 23, 1811, (1951)
70. MARSH, J. D.
J. Chem. Soc., 532, 577, 1819, (1950); 1337, (1951)
71. VICHERY, R. C.
J. Chem. Soc. 4357, (1952)
72. VICKERY, R. C.
J. Chem. Soc. 42, 1852, (1952)
73. BECK, G., GASSER, A.
Anal. Chim. Acta, 3, 41, (1949)
74. McCOY, H. N.
J. Am. Chem. Soc., 63, 1622, (1941)
75. McCOY, H. N.
J. Am. Chem. Soc., 63, 3432, (1941)
76. McCOY, H. N.
Inorganic Syntesis, 2, P. 65
Mc. Graw-Hill Book Co. (1946)
77. GADON, E. N. EDITOR
Ion-Exchange Chromatography. Collection of Papers.
Moscow IL, (1949)
78. SPPEEDING, F. H., POWELL, J. E.
Chem. Eng. Progr., Symposium, Ser., 50, No. 14, 7 (1954)
79. MARSH, J. K.
J. Chem. Soc., 978, (1957)
80. SPPEEDING, F. H., WILKHELM, H. A., WHELLLWRIGHT, E. J.
J. Am. Chem. Soc., 76, 612, (1954)
81. TOPP, N. E.
Chem. and Ind. 1320, (1956)

97. ROBINSON, J. W.
Anal. Chem., 32, 8, 17A, (1960)
98. LEWIS, L. L.
Anal. Chem., 40, 12, 29A, (1968)
99. WEST, T. S.
Chem. and Ind., 387, (March 1970)
100. ALIOTA, G. y REALE, C. A.
Anales Asoc. Quim., Argentina, 59, 399, (1971)
101. ALIOTA, G. y REALE, C. A.
Anales Asoc. Quim., Argentina, 59, 11, (1971)
102. STEWART, D. C., KATO, D.
Anal. Chem., 30, 2, 165, (1958)

82. FUGER, J.
Bull. Soc. Chim. Belge, 66, 151, (1957)
83. FASSEL, V. A. and GOLIGHTLY, D. A.
Anal. Chem., 39, 4, 466, (1967)
84. PICKETT, E. E., KOIRTYOHANN, S. R.
Anal. Chem., 41, 14, 28A, (1969)
85. FASSEL, V. A., CURRY, R. H., KNISELEY, R. N.
Spectrochim Acta, 18, 1127, (1962)
86. PICKETT, E. E., KOIRTYOHANN, S. R.
Spectrochim, Acta, 23B, 235, (1968)
87. KNISELEY, R. N., BUTTLER, CC., FASSEL, V. A.
Anal. Chem., 41, 11, 1494, (1969)
88. FIORINO, J. A., KNISELEY, R. N., FASSEL, F. A.
Spectrochim. Acta, 23B, 413, (1968)
89. AMOS, M. D., WILLIS, J. B.
Spectrochim. Acta, 22, 1325, (1966)
90. KIRKBRIGHT, G. F., PETERS, M. K., WEST, T. S.
Talanta, 14, 789, (1967)
91. WINEFORNER, J. D., VIDKERS, T. J.
Anal. Chem., 42, 206R, (1970)
92. AMOS, M. D.
The Element, No. 17, (1967)
93. CHRISTIAN, G. D.
Anal. Lett., 1, 845, (1968)
94. SLAVIN, W.
Atomic Absorption Spectroscopy
Interscience, New York, N. Y., (1968)
95. NASH, D. L.
Appl. Spectros., 22, 101, (1968)
96. MENZIES, A. C.
Anal. Chem., 32, 8, 899, (1960)