



005772
2y.

Universidad Nacional Autónoma de México

Facultad de Química
División de Estudios de Posgrado

SEPARACION DE METALES PESADOS POR
CROMATOGRAFIA DE LIQUIDOS DE
ALTA EFICIENCIA

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

T E S I S
Que para obtener el Grado de
MAESTRIA EN CIENCIAS QUIMICAS
(Química Analítica)
p r e s e n t a
Q. EVANGELINA CAMACHO FRIAS

MEXICO, D. F.

1991



Universidad Nacional
Autónoma de México



UNAM – Dirección General de Bibliotecas Tesis Digitales Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS © PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

Todo el material contenido en esta tesis está 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.

INDICE

I. Introducción	2
II. Generalidades	6
II.1 Lantánidos, Características Generales	6
II.2 Separación de los Lantánidos	16
II.3 Detección de los Lantánidos	19
II.4 Características y propiedades del PAR	24
II.5 Cromatografía de Pares de Iones	28
II.6 Detección por reacción Post-columna	31
III Parte Experimental	
III.1 Instrumentación.....	37
III.2 Materiales y reactivos	38
III.3 Procedimiento	39
III.4 Resultados y discusión	45
Detección	45
Separación	55
Repetibilidad del método	62
IV Conclusiones	75
V Bibliografía	79
VI. Anexo I	84

I. INTRODUCCION

El desarrollo de métodos para la determinación a bajas concentraciones de compuestos o elementos en muestras multicomponentes es una de las tareas más difíciles para el analista químico.

Este problema se complica notablemente cuando, además, los componentes de la muestra poseen propiedades físicas y químicas muy similares. En estos casos, es necesario utilizar y aprovechar al máximo los mejores recursos de la Química Analítica: los métodos de separación más selectivos y eficientes, los de detección más sensibles y específicos y, aunado a ambos, el criterio del Químico Analítico para poner en juego, controlar y/o desplazar equilibrios químicos que permitan optimizar las condiciones experimentales del análisis.

Un caso de este tipo, particularmente interesante, es el del análisis de las Tierras Raras. En efecto, las propiedades químicas de estos metales son extraordinariamente semejantes y su proporción en las muestras naturales (rocas minerales) es muy baja, comparada con la de otros metales como fierro, níquel, cobre, etc.

Actualmente, las técnicas desarrolladas para separar el grupo de lantánidos de otros metales han sido bien establecidas y resultan muy eficaces para la purificación y, hasta cierto punto, preconcentración de tierras raras en diversas muestras. Sin embargo, la determinación de cada uno de estos elementos en las muestras purificadas es todavía, relativamente difícil.

El problema de la separación y análisis de los lantánidos ha sido abordado por numerosos investigadores que utilizan metodologías muy diversas, que van desde los métodos tradicionales (precipitación, extracción e intercambio iónico clásico), largos, tediosos y en ocasiones poco reproducibles, hasta las técnicas más refinadas y costosas (fluorescencia de Rayos X, análisis por activación neutrónica, espectrometría de masas con dilución isotópica, etc.). No obstante, en la actualidad la Cromatografía

de líquidos de alta eficiencia (CLAE) es, probablemente, una de las mejores opciones para este fin.

La separación de lantánidos por CLAE se ha llevado a cabo utilizando intercambiadores iónicos de alta eficiencia o, más recientemente, la Cromatografía de Pares de Iones en Fase Reversa. El problema de la detección de estos metales se ha resuelto por medio de una reacción post-columna en la cual se forman derivados coloridos con un reactivo adecuado, los cuales son detectados por espectrofotometría de absorción en el visible.

Sin embargo, los métodos encontrados en la bibliografía, presentan el grave inconveniente de una baja estabilidad del reactivo derivatizante. Por otra parte, en la gran mayoría de los trabajos publicados, la elución y separación de los lantánidos se logra añadiendo a la fase móvil ácido α -hidroxibutírico (HIBA) en concentraciones relativamente elevadas. Este compuesto no es fácilmente accesible en nuestro país y además, es relativamente costoso.

En este trabajo hemos tratado de resolver ambos problemas. Por una parte, se ha efectuado un estudio sistemático de la detección de las tierras raras, buscando condiciones que permitan obtener, a la vez, alta sensibilidad de detección y buena estabilidad del reactivo derivatizante. Por otra parte, utilizando la Cromatografía de Pares de Iones en Fase Reversa como método de separación, se ha buscado reemplazar al HIBA por otro compuesto más común y barato que permita lograr una selectividad parecida.

Así, los objetivos de este estudio son los que se enumeran a continuación.

OBJETIVOS.

- Desarrollar un método alternativo para la separación y análisis de los elementos del grupo de las tierras raras, empleando la Cromatografía de Líquidos de Alta Eficiencia.
- Buscar condiciones experimentales que permitan obtener una buena selectividad y una separación reproducible, utilizando reactivos fácilmente accesibles y de bajo costo.
- Optimizar las condiciones de detección de los lantánidos para obtener una buena sensibilidad y una buena precisión en el análisis de estos solutos.

II GENERALIDADES .

II.1 LANTANIDOS.- CARACTERISTICAS GENERALES.

Los lantánidos, también conocidos como "metales pesados" y más comunmente como "tierras raras", son elementos con número atómico entre 58 y 71 (cério a lutecio) y con propiedades químicas muy similares, lo que dificulta considerablemente su separación y análisis. Dentro de este grupo, algunos autores¹ clasifican también al lantano (número atómico 57), y al itrio (número atómico 39), que poseen características físicas y químicas muy semejantes.

Estos metales y sus sales son utilizadas en una gran variedad de campos. A nivel industrial son empleados como colorantes en materiales de vidrio y cerámicos; como agentes luminiscentes en pantallas de televisión a color y en lámparas fluorescentes; son también constituyentes importantes en la fabricación de fibras ópticas, etc. En el campo de la Geología, las tierras raras sirven como indicadores en estudios de petrología y de procesos magmáticos y tectónicos^{2,3}. En Química ambiental se estudia el impacto de la abundancia de lantánidos en el medio ambiente. Recientemente, con el estudio y desarrollo de los superconductores de alta temperatura, se ha incrementado el interés en los elementos de este grupo. Las tierras raras también son utilizadas en investigaciones biológicas, teniendo un gran potencial de aplicaciones médicas, como agentes de contraste en imágenes por Resonancia Magnética Nuclear⁴.

El origen⁵ de la química de los lantánidos (Ln), se remonta a 1787 con el descubrimiento de Carl Axel Arrhenius de un inusual mineral negro obtenido en Estocolmo. En 1794 Johan Gadolin, separó una nueva "tierra", no caracterizada, a partir de muestras de este mineral. Aunque Arrhenius estudió y nombró al mineral "Ytrita", Anders Gustaf Ekeberg en 1797 lo llamó "gadolinita" y a la tierra obtenida "ytria". En 1803, Martin Heinrich Klaproth,

Jöns Jacob Berzelius y Wilhelm Hisinger, de manera completamente independiente, aislaron otro metal pesado a partir de un mineral descubierto en 1751 por Axel Fredrik. A este producto se le llamó "ceria" y al mineral que lo contenía "cerita". En un principio la "yttria" y la "ceria" se consideraron como compuestos simples hasta que en 1839, Carl Gustav Mosander descompuso térmicamente una muestra de nitrato obtenido de la "ceria" y en la disolución recuperada encontró nuevas "tierras": el Cerio (Ce), el Lantano (La) y la "didimia". A principios del siglo XX, de la "didimia" se separaron el Samario (Sm), el Europio (Eu), el Gadolinio (Gd), el Praseodimio (Pr) y el Neodimio (Nd). Lo mismo sucedió con la "Yttria" de donde diversos investigadores, en forma independiente, descubrieron el itrio (Y), el gadolinio (Gd), el terbio (Tb), el iterbio (Yb), el lutecio (Lu), el disprosio, (Dy), el holmio (Ho), el erbio (Er) y el tulio (Tm). El prometio (Pm, número atómico 61) fue descubierto en 1941, como resultado del bombardeo de un material que contenía neodimio y samario, en un ciclotrón. Hasta 1962, se logró separar 1 gramo de éste compuesto a partir de productos de fisión nuclear⁶. En la actualidad, se puede encontrar como producto de la fisión natural del uranio, junto con los demás lantánidos y todos presentan alguna radiactividad.

Las similitudes y las diferencias en el comportamiento químico de los lantánidos se explican mejor en términos de la configuración electrónica de los átomos y sus derivados iónicos. El estado de oxidación más estable para todos ellos es el III+. Algunos autores⁷ consideran como "lantánidos normales" a los que únicamente presentan este estado de oxidación en disolución acuosa. El Praseodimio, el Cerio, el Neodimio, el Terbio y el Disprosio en estado sólido presentan también el estado de oxidación IV+, pero sólo el Ce⁴⁺ es lo suficientemente estable para permanecer en disolución acuosa. En estado sólido, todos ellos presentan también estado de oxidación II+, pero en disolución acuosa pasan inmediatamente a estado III+. Se han aislado sales de Iterbio (Yb), Samario (Sm), Europio (Eu) y Tulio (Tm) con estado de oxidación II+, pero en medios acuosos sólo son estables a pH muy ácido¹.

Abundancia en la naturaleza.

Con respecto a su distribución en la naturaleza¹, el cerio, que es el elemento más abundante de los lantánidos, se presenta en rocas ígneas de la corteza terrestre en una proporción de 0.0046%, mientras que el tulio que es el menos abundante (sin tomar en cuenta al prometio), se encuentra en una proporción de 2.0×10^{-5} %. Estos datos de abundancia indican claramente que los lantánidos no son "raros" en el sentido de que existen otros elementos con menor proporción que éstos en la naturaleza. No obstante, los lantánidos se encuentran depositados en la naturaleza en zonas limitadas, en depósitos geográficamente desfavorables para su extracción, por lo que su producción como metal es muy escasa.

De los muchos minerales que contienen estos elementos, sólo un número limitado tiene una concentración suficiente como para considerarlos de interés económico. Estos minerales, que contienen a todos los lantánidos (a los que en forma general se designarán por Ln), con posible excepción del prometio, son:

1. Minerales tales como la bastnaesita, la monazita, la xenotima, la gadolinita, y la samarskita, de los que se obtienen los lantánidos en estado de oxidación III+ (Ln^{3+}) principalmente.
2. Minerales como la calcita, la fluorita y la scheelita, en que el Ln^{3+} se presenta acompañando a iones tales como calcio, estroncio, y plomo.
3. Minerales como la apatita y la titanita, en que el Ln^{2+} se presenta reemplazando a cationes tales como el potasio.

Propiedades Físicas.

Los lantánidos son metales típicos, con brillo intenso y buena conductividad.

Todos son muy activos. El potencial normal de oxidación del sistema Ln (III)/Ln(0), varía del lantano (La) al Lutecio (Lu) de -2.5 a -2.2 volts a 25. grados Centígrados.

Los lantánidos tienen un radio atómico muy similar (1.8-1.9 Å). Su radio cristalino disminuye del La al Lu. Esto es lo que se conoce como contracción lantánida y es el resultado de la protección de los electrones que se encuentran en el orbital 4f. Al aumentar la carga nuclear y por tanto la población 4f, la protección imperfecta ocasionada por la naturaleza de estos orbitales causa que por cada electrón f añadido se tenga una atracción electrostática hacia el núcleo⁷. De hecho, esta pequeña diferencia es la que da la base para cualquier procedimiento de separación de estos metales, desde los procedimientos clásicos de cristalización fraccionada o precipitación, hasta los procedimientos más modernos de intercambio iónico o extracción con disolventes.

Las dos propiedades que dependen más directamente de los estados electrónicos de energía, son la susceptibilidad magnética y la emisión o absorción de la energía radiante⁸.

Con respecto a la absorción de energía radiante, todos presentan bandas entre 200 y 1000 nm, con excepción del La (III) y el Lu (III). El Cerio (III), el Europio (III) el Gadolinio (III) y el Terbio (III) absorben en la región UV y en consecuencia, son incoloros. El iterbio (III) también es incoloro pero únicamente absorbe en la región IR. Los demás lantánidos absorben en la región del visible. El tulio presenta una ligera coloración amarilla, lo mismo que el disprosio. El erbio es rosa, el holmio color durazno, el neodimio azul y el praseodimio verde. Sin embargo, no obstante presentar una coloración característica, la absorción de radiación es poco intensa.

En cuanto a la emisión de energía radiante, algunos de los lantánidos en estado de oxidación III+ pueden formar compuestos fluorescentes con determinado tipo de compuestos orgánicos. Así, los quelatos de Ln (III), pueden clasificarse en:

- 1) Fluorescentes, como el Sm, Eu, Tb, Pr, Nd y Dy. Muestran una fuerte fluorescencia como consecuencia de que en cada

momento puede existir una transición interna de los electrones que se encuentran en el orbital 4f.

- 2) De fluorescencia relativa, como son los iones Ho, Er, Yb y Tm. Esto, como consecuencia de un incremento de la probabilidad de disipación de energía interna a través de transiciones no radiactivas.
- 3) No fluorescentes, como el La, Gd y Lu. Esto es debido a que tienen su capa f llena o parcialmente llena.

Estos elementos también pueden clasificarse en luminiscentes (La, Ce, Pr, Nd, y Sm) y no luminiscentes (Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu).

Propiedades Químicas.

Los enlaces de un Ln^{x+} son en principio, iónicos, con sólo una mínima contribución covalente. Esto se deriva de las características físicas y químicas observadas. Por ejemplo, los haluros binarios tienen un alto punto de fusión, alto punto de ebullición, son cristales conductores y se disuelven únicamente en disolventes polares, dando lugar a disoluciones conductoras.

Por otro lado, la formación de quelatos con ligandos que pueden participar principalmente en enlaces e interacciones de tipo Π , es una evidencia de al menos pequeñas interacciones covalentes. Cuando llegan a formarse estos quelatos, raramente presentan número de coordinación 6, sin embargo, pueden presentar números de coordinación superiores como son 7, 8, 9 o 10⁽⁹⁾.

La poca tendencia de los lantánidos a formar compuestos de coordinación puede explicarse de la siguiente manera:

1. Debido al apantallamiento de los electrones en la capa 4f, cualquier enlace de coordinación se restringe a orbitales de alta energía, por lo tanto, el campo de estabilización del ligando es pequeño.

2. Todos estos cationes son relativamente grandes, por lo que las interacciones covalentes con los ligantes se minimizan y las interacciones electrostáticas se reducen, desfavoreciendo la formación de Complejos.

3. El agua es un ligante particularmente fuerte. En medio acuoso, los sitios de coordinación del metal se encuentran ocupados por moléculas de agua y su desplazamiento por otros ligantes es generalmente difícil. Así, sólo algunos ligantes forman complejos lo suficientemente estables termodinámicamente para ser aislados.

4. Las reacciones de intercambio de ligante son rápidas en disolución acuosa. Esto limita el número de compuestos aislables.

Así, podemos clasificar a los complejos de lantánidos en:

-Asociación por pares de iones: LnX^{2+} ($\text{X} = \text{Cl}^-, \text{Br}^-, \text{I}^-, \text{NO}_2^-, \text{SCN}^-, \text{ClO}_4^-$), LnSO_4^+ , LnC_2O_4^+ y $\text{Ln}(\text{CH}_3\text{CO}_2)_n^{(3-n)}$ ($n = 1-3$).

-Quelatos. Destacan los complejos formados con: ácido etilendiamino tetra acético (EDTA), antipirina (AP), tri-n-butilfosfato (TBP), N,N-dimetilacetamina (DMA), y 8-quinolinolato (On). También se pueden formar complejos con el Nitriloacetato (NTA), con el N,N,N',N'-penta acetato de dietilentriamina (DTPA), el isobutirato (IB), el dipicolinato, y acetilacetato.

La cinética del intercambio de ligantes de los lantánidos, parece ser de dos tipos^{10,11}.

1. Con ligantes simples, como oxalato, el intercambio se lleva a cabo rápidamente y las técnicas de relajación son esenciales para su estudio.

2. Con ligantes más complicados, tales como poliaminopolicarboxilatos, el intercambio se lleva a cabo tan lentamente, que puede seguirse por análisis de alícuotas tomadas del sistema

de reacción.

La formación de complejos, es muy utilizada en la detección de los lantánidos, tanto a nivel cualitativo como cuantitativo. Por otra parte, las técnicas modernas de separación por intercambio iónico y extracción con disolventes están, en la mayoría de los casos, basadas en la formación de complejos.

Los lantánidos reaccionan con los halogenuros, para dar compuestos del tipo LnX_3 (el Ce (IV) también reacciona con los halogenuros) que, con excepción del flúor, son solubles en medio acuoso ácido. También se forman nitratos, percloratos, sulfatos, fosfatos, bromatos, cianuros y sulfuros de carácter iónico. En medio básico, se forma el $\text{Ln}(\text{OH})_3$, insoluble en medio acuoso, al igual que los carbonatos y fosfatos.

Producción.

La producción de los lantánidos a cualquier nivel, involucra la concentración del mineral, su tratamiento químico, la recuperación de los lantánidos, la eliminación del torio (si se encuentra presente) y de metales interferentes como aluminio, fierro y cobre principalmente, y finalmente, la purificación de cada uno de los lantánidos.

Los procesos de concentración dependen de la naturaleza del mineral. Los más utilizados son: separaciones por gravedad, separaciones magnéticas y/o electrostáticas y, más recientemente, la flotación.

El ataque químico también depende de la naturaleza del mineral. Los silicatos minerales son tratados generalmente por digestión con ácido clorhídrico o fluorhídrico. En cambio, los fosfatos son tratados con ácido sulfúrico para dar sulfatos de Ln (III) solubles en agua, o con hidróxido de sodio para obtener los hidróxidos de Ln (III) insolubles en agua.

La separación de cada uno de los lantánidos es un problema esencialmente químico. El problema de su separación ha sido tratado por numerosos investigadores y, hasta la fecha, es lo que aumenta su costo de obtención. Las dificultades que se presentan

son debidas a la gran similitud en sus propiedades tanto físicas como químicas y es únicamente al aprovechar al máximo las pequeñas diferencias entre ellos, que se puede lograr su separación.

Los métodos más utilizados para la separación de lantánidos a escala preparativa son:

1.- Métodos químicos¹².

- a) Oxidación o reducción selectiva: Prácticamente, este tipo de separación se limita a la obtención del cerio, ya que es el único que puede existir en fase acuosa como Ce (III) y Ce (IV). Esta técnica también puede aplicarse al europio, que en disolventes no acuosos puede existir como Eu (II) y Eu (III). La electrólisis en medio citrato, utilizando una amalgama de litio como cátodo, se usa para depositar europio, iterbio y samario selectivamente a gran escala. También se han preparado por electrólisis de sus sales fundidas, pero los metales reaccionan inmediatamente con el aire húmedo formando óxidos.
- b) Cristalización fraccionada o precipitación de los lantánidos. Esta técnica sólo puede aplicarse cuando los elementos se encuentran en concentración lo suficientemente alta como para poder recuperar el cristal o precipitado formado. La cristalización fraccionada consiste en evaporar una solución que contiene la mezcla de las sales de lantánidos hasta un punto tal, que cuando se enfría el sistema se obtienen los cristales de la sal de uno de los lantánidos. Las sales obtenidas en gran escala son los bromatos y los nitratos dobles de amonio y lantánido, principalmente samario, disprosio, holmio y erbio. La precipitación fraccionada frecuentemente se realiza adicionando iones hidróxido a la disolución en donde se encuentran los lantánidos, generalmente por vía electrolítica. Así, se incrementa la concentración del ion más lenta y uniformemente, de tal manera que se puede controlar mejor el proceso de fraccionamiento. También se separan por precipitación fraccionada los oxalatos de lantánido. En este caso, la generación homogénea de

oxalato a partir de oxalato de metilo, por ejemplo, es más eficiente en comparación a la adición directa de oxalato al medio de reacción¹.

- c) Descomposición térmica fraccionada. La temperatura a la que la sal de un oxo-anión en estado puro (por ejemplo nitrato, sulfato o acetato) se convierte a un óxido o a la sal básica de baja solubilidad, disminuye cuando aumenta la acidez del catión. Sin embargo, en mezclas de sales de lantánidos la temperatura de descomposición de la forma isomorfa y de la forma cristalina es diferente lo que dificulta el empleo de ésta técnica. No obstante, se han podido recuperar cerio, praseodimio y terbio.
- d) Intercambio iónico. La separación del grupo de lantánidos por intercambio iónico se ha efectuado tanto por elución como por desplazamiento, aunque éste último es preferido para recuperar a gran escala. En ambos casos, se utiliza una resina catiónica, inicialmente cargada con un catión A^{n+} , de menor afinidad por la resina que los iones Ln^{3+} , de manera que al pasar por la columna los lantánidos quedan retenidos desplazando al catión inicial. Debido a que la afinidad de los iones lantánido por la resina no difiere mucho, es necesario poner en juego otros equilibrios durante la elución o desplazamiento, que permitan aumentar la selectividad cromatográfica. Esto se logra mediante el uso de agentes complejantes en la fase móvil, que forman complejos de estabilidad diferente con los diferentes lantánidos.
- e) Extracción con disolventes. Se han separado, principalmente, cloruros de $Ln(III)$ por extracción con alcoholes de cadena larga, cetonas y éteres.

Los métodos químicos son los más utilizados para la obtención de lantánidos a nivel industrial. Aún en la actualidad, son procesos muy lentos y por consecuencia, estos metales y sus sales tienen un precio elevado.

2.- Métodos Físicos.

Estos se basan en pequeñas diferencias ya sea en la volatilidad de los cloruros anhidros a temperaturas elevadas y presiones reducidas, en su migración iónica en disolución, en su difusión térmica, o en la atracción por fuertes campos magnéticos. Estos métodos físicos se utilizan más en la determinación de los lantánidos, que en su preparación.

II.2 SEPARACION DE LOS LANTANIDOS.

La cuantificación de estos metales en rocas, requiere casi siempre una separación y enriquecimientos previos debido a que su abundancia en material geológico es generalmente baja y la mayoría de las veces, se presentan interferencias por la presencia de altas concentraciones de otros compuestos en la muestra. Los métodos de preconcentración generalmente son sobre resinas, por cromatografía de intercambio iónico, utilizando como eluente disoluciones de ácido clorhídrico o ácido nítrico, mientras que su separación como grupo puede ser por ciclos de precipitación con hidróxido-fluoruro, o hidróxido-oxalato^{13,14}.

La preconcentración de estos elementos también se ha hecho por cromatografía en capa fina, usando como eluyente disoluciones de ácido oxálico y cloruro de amonio^{15,16}.

Otra técnica que se ha empleado para separar a los lantánidos como grupo es la extracción con disolventes. Yadvedra y colaboradores¹⁷ describen la separación del lantano (III) con ácido N-fenilbenzohidroxámico al 0.1 % en cloroformo. En estas condiciones también pueden extraerse Ce (IV), Y (III), Pr (III) y Nd (III). Por otro lado, se ha utilizado La Alamina 336 (mezcla terciaria de aminas-octil-decilo en o-xileno-éter de petróleo), para extraer Sm, Eu, Gd y Dy de material de uranio¹⁸.

La técnica que más se ha utilizado en años recientes para la separación y análisis de cada uno de los lantánidos es la cromatografía líquida de alta eficiencia (CLAE), ya sea con resinas de intercambio iónico o por formación de pares de iones.

En el caso de la cromatografía de intercambio iónico, se emplean resinas del tipo estireno-divinilbenceno con tamaño de partícula pequeño (menos de 20 μm). Por ejemplo, se ha utilizado¹⁹ un gradiente cuaternario para separar los lantánidos y otros iones metálicos en 38 minutos. Las fases móviles empleadas fueron las siguientes:

Fase móvil A: Agua desionizada

Fase móvil B: Acido piridin-2-6-dicarboxílico 6 mM en

disolución reguladora de ácido acético 50 mM-acetato de sodio 50 mM.

Fase móvil C: Acido oxálico 100 mM en hidróxido de litio 100 mM.

Fase móvil D: Acido diglicólico 100 mM en hidróxido de litio 190 mM.

En estas condiciones se separan Fe (III), Cu (II), Ni (II), Zn (II), Co (II), Mn (II), Fe (II), La (III), Ce (III), Pr (III), Nd (III), Sm (III), Eu (III), Gd (III), Tb (III), Dy (III), Ho (III), Er (III), Tm (III) e Yb (III).

Por su parte, Dufek y colaboradores²⁰ separan a los lantánidos mediante un gradiente binario de ácido α -hidroxi-butírico (HIBA) a concentraciones de 0.15 - 0.5 M, a pH = 4.5.

También se ha estudiado el enriquecimiento en línea de trazas de lantánidos utilizando precolumnas de intercambio iónico. Mediante este sistema se han podido detectar cantidades de ng/ml y pg/ml. Sin embargo, se observan graves interferencias en la detección de La (III), Ce (III) y Pr (III) debido a la lenta disolución del sistema cromatográfico, especialmente a valores de pH menores a 3.3. Estas interferencias, principalmente debidas al Co (II) y al Ni (II), se pueden eliminar si las paredes interiores del aparato, tubería y columna se recubren de teflón, de propileno o de Kel-F^{21,22}.

En el caso de la Cromatografía Pares de Iones en fase reversa, el agente formador de pares de iones más utilizado ha sido el n-octan sulfonato de sodio en concentraciones de 2.5×10^{-4} M a 3.0×10^{-2} M. En estas condiciones, los lantánidos son muy retenidos y se requiere de un formador de complejos débiles para lograr su elución. El complejante que más se ha utilizado es el ácido α Hidroxibutírico (HIBA) en concentraciones de 0.005 M a 1.0 M^{22} en fases móviles constituidas por mezclas metanol-agua o acetonitrilo-agua. Por medio de ésta técnica se han separado los 14 metales en un tiempo razonablemente corto (16 minutos), aún en presencia de grandes concentraciones de torio (IV), Uranio (VI) e itrio (III)²³. Otro formador de pares

de iones que se ha utilizado, es el cloruro de tricapiril-metil-amonio (aliquat 336). Se ha obtenido una buena separación, pero la repetibilidad no es buena²⁴. El HIBA también se ha utilizado como eluyente en sílices de intercambio catiónico, tales como la Partisil PXS 12/25 SCX. La separación se efectúa por un gradiente de elución, variando la concentración de HIBA desde 0.03 M hasta 0.07 M, a pH = 4.6⁽²⁵⁾.

Además del HIBA, se ha utilizado el EDTA en la fase móvil²⁶. También se ha usado el lactato de amonio de 0.1-1.0 M a pH=4.22, pero el tiempo de análisis varía de 37 a 60 minutos en columnas C₁₈⁽²⁷⁾.

Como puede observarse, en la literatura se informan diversas técnicas de separación para los lantánidos, pero con la que se han obtenido mejores resultados es con la Cromatografía de Pares de Iones. Por lo tanto, es la técnica que se ha seleccionado en este trabajo para llevar a cabo la separación del grupo de lantánidos. Los aspectos fundamentales de esta técnica serán descritos en una sección posterior.

II.3 DETECCION DE LOS LANTANIDOS.

Debido a la similitud en el comportamiento químico de los lantánidos, los métodos de detección son aplicables a todos ellos y no existen métodos específicos para cada uno. Algunas técnicas que se han utilizado para la detección de estos elementos son: las técnicas radiométricas, la fluorescencia de rayos X y los métodos espectroscópicos

El análisis por activación neutrónica con espectrometría de rayos γ es la técnica más sensible para la determinación de las tierras raras. La muestra es irradiada con un flujo de neutrones térmicos, generalmente en un reactor nuclear, lo que provoca la formación de radionúclidos artificiales de aquellos elementos de la muestra que absorben neutrones. Una ventaja de esta técnica es que los límites de detección pueden fijarse por el analista variando el tiempo de radiación de la muestra¹⁴. Por este método, se han logrado obtener límites de detección de 0.05-10 μg para europio y neodimio^{15,20}. Cuando se acopla a métodos de separación adecuados, esta técnica es altamente sensible y exacta. Sus desventajas son su elevado costo y el tiempo requerido para el análisis²⁸.

Las fuentes de plasma, generadas eléctricamente para análisis espectroquímico, se han aplicado al análisis de material geológico. Un plasma es cualquier volumen luminoso de mezcla gaseosa en el que una fracción significativa de las especies moleculares o atómicas se presentan como iones. Existen tres tipos de fuentes de plasma: plasma directamente acoplado a argón, plasma inducido por microondas y fuentes inductivamente acopladas. Por espectrometría de emisión de plasma a corriente directa (DCP-ES), se han determinado algunos de los lantánidos. El plasma se opera con Argón (99.5% de pureza) como soporte a un flujo de 7 l/mín. Se detectan niveles inferiores a la ppm ($\mu\text{g/ml}$)^{18,29}. También se ha utilizado la espectrometría de emisión atómica de plasma inductivamente acoplada (ICP-AES)²⁸ pero, en este caso, se requiere adecuar la técnica de separación, ya que la presencia de

sales de potasio o de sodio interfiere en la detección²⁷. Un plasma eléctrico es una fuente eficiente de excitación general, por tanto, todos los tipos de análisis de emisión atómica de plasma pueden tener muchos problemas de interferencia si los elementos a analizar no se han separado previamente¹⁴.

En los últimos años, los lantánidos se han analizado por Espectrometría de Masas con dilución isotópica. La espectrometría de masas se basa en la separación de partículas cargadas de acuerdo a su relación carga-masa. La muestra a analizar se nebuliza y los iones generados por un plasma inductivamente acoplado son dirigidos a un espectrómetro de masas. Las ventajas de este método son: menor tiempo de análisis, los espectros obtenidos son fáciles de interpretar y los límites de detección reportados para algunas de las tierras raras son del orden de ng/l. Su desventaja, es la falta de sensibilidad para el Pr, el Ho, el Tb y el Tm^{14,28}.

La espectrometría de absorción atómica con atomización electrotrémica también se ha utilizado, pero únicamente es sensible y exacta para las tierras raras más pesadas^{24,30}.

Otro método de detección utilizado es la espectrometría de emisión de llama. En principio, una pequeña cantidad de muestra se vaporiza y excita de tal manera que emite una luz cuya intensidad es proporcional a la concentración. Se han determinado concentraciones menores a 100 µg/ml de Dy, Ho, Er y Tm en disoluciones agua-etanol 1:1³¹.

La detección de estos metales también se ha hecho por fluorescencia de rayos X. Este método se basa en el análisis de la emisión característica de los elementos excitados por una fuente de Rayos X. Se muestra información de límites de detección del orden de µg/ml para todas las tierras raras, con excepción del Er y el Dy²³.

Las técnicas de detección mencionadas anteriormente son en general, poco accesibles y relativamente costosas. Por ello, se han realizado numerosos estudios para tratar de detectar a los lantánidos utilizando métodos más comunes y baratos, como la espectrofotometría en la región del ultravioleta o en el visible.

Estos métodos se basan en la reacción del ión metálico con un reactivo cromogénico, para formar un producto que tenga una alta absorptividad molar³². Algunos de los reactivos que se han utilizado son:

El ácido 3 - [(2 - arsenofenil) azo] - 6 - (2,6 -dibromo-4-clorofenil)-azo-4,5-dihidroxi-2-4-naftalen disulfónico, en medio HCl 0.1-2 M. Se sigue la ley de Beer en el intervalo de concentración de 0-16 µg de metal en 25 ml de disolución³³. Un compuesto muy similar a éste, que también se ha utilizado, es el ácido 3 - (2 - arsenofenilazo) - 4,5 - dihidroxi - 2,7 -naftalen - disulfónico (Arsenazo I) El complejo formado es estable por lo menos durante 30 minutos y tiene una absorptividad molar de 30,000 $l\ mol^{-1}cm^{-1}$ a 585 nm²².

La mezcla de ácido 8-hidroxi-quinolina-5-sulfónico y cloruro de cetil-piridinio a pH=4.4, fijado por una disolución reguladora de acetatos en alcohol pirúvico, forma un complejo colorido con los lantánidos, que absorbe a 390 nm y es estable durante 7 horas. Se sigue la ley de Beer en concentraciones de 0-40 µg/10 ml³⁴.

El para-clorofosfonazo, forma un complejo colorido en medio HCl 0.16 M, que absorbe a 665 nm y sigue la ley de Beer de 0 a 12 µg/ml³⁵.

Los lantánidos luminiscentes forman un complejo con la metoxi- (3-sulfofenil)-porfirina, a pH = 6.5-7.0 en disolución reguladora de acetatos. El complejo presenta un máximo de absorbanza a 420 nm y se sigue la ley de Beer de 0.0 a 0.8 ppm de metal. La desventaja de este complejo es que tiene una estabilidad de 300 segundos³⁶.

El cromo azul S, en disolución amortiguadora de amonio/amoniaco a pH=9.4, forma complejos estables con las tierras raras. Estos absorben a 620 nm, con un coeficiente de absorptividad molar de 6.3-7.1 $m^2\ mmol^{-1}$. El reactivo se ha utilizado en sistemas de reacción post-columna para detectar a los lantánidos previamente separados por cromatografía líquida. En estas condiciones se han obtenido límites de detección de 0.3-0.6 $\mu mol/dm^3$ (37).

El Naranja de Xilenol también se ha utilizado en reacciones post-columna para formar complejos coloridos con los lantánidos. Se sigue la ley de Beer de 0.1-4.28 $\mu\text{g/ml}$ de metal a 600 nm y se tiene una absorptividad molar aproximada de $6.5 \times 10^4 \text{ l mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ (17).

El bromuro de clorofosfonazo-p-SO₂-NH₂-cetil-trimetil-amonio en medio HCl 0.18 M en etanol, forma un complejo que absorbe a 680 nm. En sistemas de reacción post-columna se sigue la ley de Beer para una concentración de 0-15 $\mu\text{g/ 25 ml}$ para todas las tierras raras²⁰.

Un reactivo muy utilizado en la detección de los lantánidos por reacción post-columna, es el ácido 3,6 - bis- [(o - arsenofenil) - azo] - 4,5 - dihidroxi - 2,7 - naftalendisulfónico (Arsenazo III). Se utiliza en concentraciones de $1.5 \times 10^{-4} \text{ M}$ en disolución reguladora de acetatos y el complejo formado, de color azul, tiene un máximo de absorbancia a 658 nm. La respuesta máxima del complejo se obtiene en un intervalo de pH de 2.5 a 4.6, con límites de detección de 0.08 $\mu\text{g/ml}$. Las soluciones de Arsenazo III se degradan lentamente y esto provoca un decremento en su respuesta (aproximadamente 0.5 % en dos horas)²⁴. La ventaja de este reactivo es que es selectivo para lantánidos y metales como Fe (III), Fe (II), Mn(II), Co (II), Cu (II), Ni (II), Zn (II) y Pb (II) no interfieren en el análisis de las tierras raras²³. Sin embargo, la presencia de fluoruros, fosfatos y sulfatos en el medio, inhibe la formación del color¹⁴.

Finalmente, otro agente complejante muy utilizado en la detección post-columna es el 4-(2-piridilazo)-resorcinol (PAR), el cual se tratará en una sección aparte por ser el reactivo escogido para la detección de tierras raras en este trabajo.

11.4 CARACTERISTICAS Y PROPIEDADES DEL PAR.

El 4-(2-piridilazo)-resorcinol (PAR) se ha utilizado desde hace varios años¹⁴ como formador de complejos coloridos, solubles en agua, con diversos metales, tales como: Bi (III), Cu (II), Pb (II), Zn (II), Cd (II), Co (II), Ni (II), UO_2^{2+} , Y(III), Ga (III), In (III), Tl (III), Sc (III), Fe (II), Fe (III), Sn (II), V (V), Ti (IV), y las tierras raras, entre otros. El color de los complejos formados, va del rosa, al café. Estos complejos tienen una absorptividad molar del orden de 10^4 a una longitud de onda de aproximadamente 500 nm.

Los metales alcalinos y alcalinotérreos no forman complejos estables con este reactivo³⁹.

El PAR (Figura I), es un sólido café, amorfo, ligeramente higroscópico, muy sensible a la oxidación. Se puede purificar por cristalización en etanol. En agua, presenta cuatro tautómeros o cromóforos (Tabla 1)³⁹.

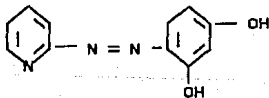


FIGURA I. Estructura del 4-(2-piridilazo)resorcinol.

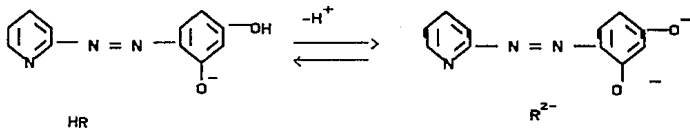
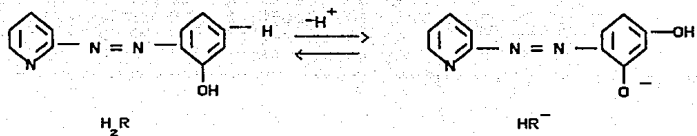
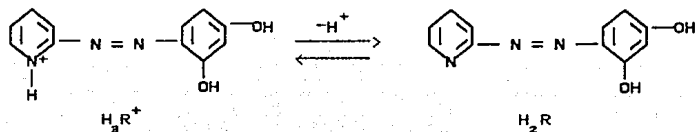
Los valores de las constantes de acidez para los tres pares ácido-base del PAR son^{39, 40}:

$$pK_{NH} = 2.3-2.6; \quad pK_{OH} = 5.5-6.9, \quad pK_{OH'} = 12.4-12.6$$

NOTA: Estos valores se obtuvieron por procedimientos diferentes.

TABLA I

FORMA	INTERVALO DE pH	λ_{MAX} (NM)	ϵ_{MAX}
protonado	1.3-2.5	395	15,500
base libre	3.6-5.5	383	15,700
monodaniónico	6.0-12.5	415	25,900
dianiónico	> 12,6	485	17,300



Así, los quelatos que se pueden formar son:

y



La relativa solubilidad del quelato metal-PAR en agua, se atribuye a la presencia del grupo p-hidroxi, ligeramente ácido.

Iwamoto⁴¹, reportó la formación de diversos quelatos de Co (II), Ni (II), Zn(II) y Cu (II) en los cuales, la proporción metal-PAR es 1:2 con Co (II) y Ni (II) a pH=4.0, mientras que con Zn (II) es 1:1 a pH= 10. Con el Cu (II) la relación es 1:1, tanto a pH=4.0 como a pH=10.

Para el caso especial de Lantano y Cerio, se tiene una absorbancia máxima a 510 nm y se tiene una relación equimolecular a pH superior a 4. La intensidad del color (rojo), aumenta al aumentar el pH, pero a pH elevado se tiene una proporción metal-PAR, de 2:3⁴². En general, para las tierras raras el máximo de absorbancia se encuentra a una longitud de onda de 510-540 nm y la relación metal-PAR es 1:2 en un intervalo de pH de 5.5 a 11⁽⁴³⁾. Sin embargo, otros autores⁴⁴ establecen que la relación metal-par a pH= 10 es 1:3 En realidad, hay muchas discrepancias con respecto a la estequiometría de estos complejos.

Algunos autores⁴³ recomiendan hacer el análisis de los lantánidos a pH entre 6 y 7, debido a la fácil precipitación de los hidróxidos metálicos a valores de pH superiores, pero estudios posteriores, demostraron que se obtienen mejores resultados si el análisis se hace a pH=9 utilizando una disolución amortiguadora de amonio-amoniaco²⁴.

El ácido etiléndiamino tetra acético (EDTA), el ácido nitrilo acético (NTA) y el ácido [etilen - bis (oxietilen nitrilo)] tetra acético (EGTA) forman complejos más estables con los lantánidos que el PAR. Por lo tanto, la presencia de estos compuestos interfiere fuertemente en la detección de los quelatos metal-PAR⁴⁵.

Se ha observado²¹ que el almacenamiento de disoluciones de PAR a concentración aproximada de 3×10^{-5} M, en envases de vidrio

expuestos a la luz produce descomposición del reactivo. En estas condiciones la formación del quelato metálico es prácticamente nula. Por ello, las disoluciones de PAR se deben almacenar en recipientes de plástico y en la oscuridad. También se ha observado que, en las disoluciones de PAR a concentración superior a 1×10^{-4} M y pH entre 4 y 8, se forma un precipitado después de algunas horas de preparado el reactivo. El espectro visible de esta nueva disolución muestra una nueva banda a 340 nm. Sin embargo, a concentraciones del orden de 10^{-5} M, a un pH de 9 usando una disolución amortiguadora $\text{NH}_4^+ / \text{NH}_3$, el PAR puede durar algunos días. Las bacterias que pueden existir en el agua reducen la absorbancia del quelato al destruir los complejos formados con PAR. Por ello, todas las disoluciones que se empleen durante el análisis deben prepararse con agua desionizada y filtrada en membranas con poro de 0.2 a $0.45 \mu\text{m}^{22}$.

A pesar de los problemas de estabilidad antes mencionados, éste reactivo es muy utilizado para la detección de diversos iones metálicos debido a la elevada absorbancia de los quelatos metal-PAR y a su rápida cinética de formación.

II.5 CROMATOGRAFIA DE PARES DE IONES.

Las primeras separaciones cromatográficas con formación de pares de iones fueron realizadas desde los años 70 en sistemas constituidos por una fase estacionaria líquida impregnada sobre un soporte y una fase móvil inmisible con la fase estacionaria. Este sistema de reparto presentaba la ventaja de que el mecanismo de retención era perfectamente conocido y aplicando las leyes de la química de disoluciones y las constantes determinadas en extracción líquido-líquido era posible determinar rápidamente la mejor combinación de fases, estacionaria y móvil, para una separación dada. Sin embargo, la poca estabilidad de los sistemas cromatográficos con fases estacionarias impregnadas y los problemas asociados (necesidad de presaturación de la fase móvil con la fase estacionaria, riguroso control de temperatura, etc.), condujeron al desarrollo de la cromatografía de pares de iones sobre fases químicamente unidas. Este método se impuso rápidamente para la separación de compuestos iónicos o ionizables y empezó a reemplazar progresivamente a la cromatografía de intercambio iónico sobre resinas.

El sistema más utilizado está constituido por una fase estacionaria apolar (fase reversa) y una fase móvil compuesta por mezclas de agua y un disolvente orgánico soluble en todas proporciones, tal como: acetonitrilo, metanol, etanol, etc. El pH del eluyente es, generalmente, fijado de manera que todas las especies presentes se encuentren ionizadas. Los contra-iones utilizados son, en la mayor parte de los casos, iones orgánicos con características hidrofóbicas más o menos pronunciadas.

El mecanismo que opera en las separaciones por cromatografía de pares de iones sobre fases químicamente unidas, ha dado lugar a numerosas polémicas. Según el carácter hidrofóbico de la fase estacionaria y del contra-ión y la composición de la fase móvil, se observa la adsorción de pares de iones soluto/contra-ión (formados en la fase móvil o en la interfase) sobre las cadenas hidrocarbonadas de la fase estacionaria, o la fijación previa del

contra-ión asociado a un co-ión, que transforma la fase estacionaria en un intercambiador iónico. Muy probablemente entre estos dos casos extremos se tiene un mecanismo mixto con pares de iones adsorbidos e intercambio iónico soluto/co-ión.

Cualquiera que sea el tipo de mecanismo que interviene en la retención de los solutos, se puede controlar el valor de su factor de capacidad mediante cambios en la naturaleza y composición de la fase móvil. Por regla general, un cambio en la naturaleza del disolvente orgánico puede modificar el orden de elución de una familia de compuestos, mientras que un cambio en su concentración hace variar los factores de capacidad de los solutos sin modificar el orden de elución. Un aumento en la concentración de disolvente orgánico en la fase móvil conduce a una disminución notable de la fijación del contra-ión sobre las cadenas hidrocarbonadas de la fase estacionaria y por lo tanto, disminuye el factor de capacidad⁴⁶.

El valor del factor de capacidad de un soluto también puede modificarse por la naturaleza del contra-ión utilizado. Para obtener una retención conveniente de los solutos, se recomienda utilizar contra-iones hidrofílicos pequeños para solutos muy hidrofóbicos y, para solutos hidrofílicos se utilizarán contra-iones hidrofóbicos de cadenas hidrocarbonadas largas como los alquilsulfonatos, alquilsulfatos, o aminas cuaternarias.

El pH de la fase móvil, es un factor muy importante en la retención de los solutos, ya que éstos deben estar ionizados para poder asociarse con el contra-ión. En general, los contra-iones utilizados (sales de amonio cuaternario, alquilsulfatos, alquilsulfonatos, etc.) se encuentran totalmente ionizados a pH entre 1 y 8, que es el dominio utilizado en cromatografía de pares de iones en fase reversa. Por lo tanto, estas especies no son afectadas por cambios en el pH.

La concentración de sales o disoluciones reguladoras disueltas en la fase móvil es otro parámetro determinante de la retención de los solutos. En efecto, los iones de la misma carga que el soluto (co-iones) compiten con éste por asociarse al contra-ión. A medida que aumenta la carga o la concentración de

co-iones en la fase móvil disminuye el factor de capacidad del soluto.

En general, la retención de los solutos es mayor a medida que aumenta el contenido de carbono de la fase estacionaria.

Con respecto a la temperatura, se ha observado que las variaciones del factor de capacidad son pequeñas en el intervalo de temperatura de 20 a 50° C, comparadas con las que provoca un cambio en la naturaleza o en la concentración del disolvente orgánico de la fase móvil. Por otra parte, un aumento de temperatura aumenta el coeficiente de difusión de las especies y, por lo tanto, la eficiencia.

Finalmente, para obtener resultados reproducibles, se requiere equilibrar cuidadosamente la fase estacionaria con la fase móvil, de manera que la cantidad de contra-ión fijado sea la correspondiente a su isoterma de adsorción en las condiciones empleadas. Este proceso de equilibrio puede, en algunas ocasiones, requerir el paso de un gran volumen de fase móvil a través de la columna⁴⁷.

II.6 DETECCION POR REACCION POST-COLUMNA.

En los últimos años, las técnicas de detección por reacción post-columna, han jugado un importante papel en la aplicación de la cromatografía de líquidos para el análisis de compuestos inorgánicos, difíciles de detectar directamente con los detectores comunes (espectrofotómetros UV-Visible, detectores de fluorescencia y detectores electroquímicos). Esta técnica también se ha utilizado con el fin de mejorar los niveles de sensibilidad y/o selectividad en la detección de un analito o un grupo de analitos sin afectar la separación de los componentes, reemplazando así a la técnica de derivación pre-columna.

La formación de derivados post-columna presenta varias ventajas:

- No se requiere que el producto de la reacción sea estable.
- No es necesario que la reacción sea cuantitativa, sólo se requiere que sea reproducible.
- No se producen pérdidas por manipulación de la muestra durante la formación del derivado.

Por el contrario, la detección por reacción post-columna presenta la desventaja de incrementar la dispersión de las bandas (pérdida de eficiencia) y de requerir una instrumentación más compleja. Además, la reacción debe ser relativamente rápida y la fase móvil utilizada no debe interferir en la formación del derivado.

Introducción de la Muestra en un Reactor Post-columna.

Uno de los métodos más comunes para efectuar el mezclado de la fase móvil con el reactivo complejante es por medio de una T de bajo volumen muerto, colocada a la salida de la columna cromatográfica. El reactivo es transferido hacia T por una bomba peristáltica independiente del sistema de bombeo del cromatógrafo. Los factores que más afectan la eficiencia de la separación y la sensibilidad de detección en este tipo de sistema son: los efectos del volumen muerto, la proporción de reactivo complejante y de

eluyente, la eficiencia de mezclado y el nivel de absorbancia del reactivo complejante. Para evitar las pulsaciones, los flujos de la fase móvil y del reactivo complejante, deben ser iguales²¹. Para tener un volumen muerto despreciable, las reacciones deben ser muy rápidas. La magnitud del nivel de ruido dependerá de la magnitud de la diferencia de absorbancia entre el reactivo y el eluyente y de la magnitud de las fluctuaciones en el flujo dentro de la celda de mezclado¹⁹.

Se puede tener un excelente mezclado del eluyente y el reactivo si éste último se introduce a través de una membrana porosa, que se encuentra fija a una T de diseño especial^{48,49}.

Sistema de Reacción.

La reacción post-columna debe ser rápida, debido a que un tiempo de reacción prolongado puede provocar ensanchamiento de los picos y por lo tanto disminuir la resolución.

Sin embargo, pocas reacciones post-columna se llevan a cabo en forma instantánea. El tiempo necesario para obtener una conversión apreciable (no necesariamente del 100 %) puede variar de segundos a minutos. En muchos casos, es necesario calentar el sistema para acelerar la reacción.

El reactor post-columna puede ser de tres tipos⁴⁹.

- 1) Reactor tubular abierto
- 2) Reactor de lecho empacado.
- 3) Reactor con flujo segmentado por aire o líquido inmiscible.

Los tiempos de reacción son menores en un reactor tubular abierto y mayores en un reactor con flujo segmentado. La elección de un tipo específico de reactor no sólo depende del tiempo de reacción deseado sino también, del máximo de dispersión tolerado en las bandas cromatográficas⁵⁰.

Debido a su gran complejidad, los reactores con flujo segmentado son los menos utilizados. Sin embargo, para reacciones que requieren un tiempo prolongado existen pocas alternativas.

Los reactores de lecho empacado están constituidos por un tubo enrollado en espiral, que se encuentra empacado con un

soporte impregnado con el formador de la especie a detectar. Por ejemplo, Koerner y Nieman⁵¹ han reportado la separación de glucósidos en fase reversa, seguida de una reacción enzimática post-columna. La enzima (glucosidasa) se encuentra impregnada en un soporte inerte colocado en el reactor por el cual pasa el eluyente antes de llegar al detector. La desventaja de estos sistemas es que el empaque debe ser reemplazado periódicamente.

En un reactor tubular abierto existe una baja resistencia al flujo y debido a que éste es de tipo laminar, se reduce la dispersión de las bandas cromatográficas⁵². Un ejemplo de este tipo, es el reactor fotoquímico, constituido por un tubo enrollado colocado cerca de una fuente luminosa. El enrollamiento no debe ser de tipo helicoidal ya que provocaría mayor dispersión y asimetría de las bandas cromatográficas. Si el conducto de reacción es muy estrecho (por ejemplo 200 μm de diámetro interno), se pueden emplear tubos relativamente largos sin que se incremente significativamente el volumen muerto del sistema. El tubo de este reactor debe revisarse periódicamente ya que los rayos ultravioleta pueden dañar al polímero con el que está fabricado el tubo⁵³.

Para uso no fotoquímico, el reactor tubular abierto con geometría de "serpentina tridimensional" es el mejor. Su manejo es digital, su fabricación simple y se obtiene una buena reproducibilidad de reactor a reactor⁵⁴.

Cuando los productos tienen un tiempo de vida muy corto (de algunos segundos), el eluyente y el reactivo se mezclan directamente en la celda del detector. El tubo empleado es de vidrio transparente y se encuentra enrollado en forma de espiral⁵⁵.

Para controlar la temperatura de reacción, lo más utilizado es un termostato adaptado al reactor. En estos casos, se requiere un buen control de la temperatura para obtener una buena reproducibilidad en los resultados.

En años recientes, la detección por quimioluminiscencia ha surgido como uno de los medios más sensibles de detección. En muchos casos, la química involucrada puede hacer de éste un

proceso altamente selectivo. Por ejemplo, las alquilaminas terciarias reaccionan con el tris (2,2'-bipiridina)-rutenio (III) $(Ru(bpy)_3^{3+})$ para emitir una luz amarillo-anaranjada. Los niveles de sensibilidad para las aminas secundarias y primarias son de 2 o 3 órdenes de magnitud menores a los obtenidos con detectores comunes⁵⁵. El problema que presentan este tipo de reacciones, es que la mayoría de los formadores de compuestos quimioluminiscentes no son solubles en la fase móvil (generalmente mezclas agua-acetonitrilo o agua - metanol).

La quimioluminiscencia en fase gaseosa debida al NO o al O_3 también se ha utilizado en reactores post-columna. El eluyente gaseoso reacciona con NO_2 o con HNO_3 en un reactor a temperatura controlada. Al variar la temperatura y el catalizador, se tiene un sistema de detección altamente selectivo. Inicialmente este sistema de detección era exclusivo de Cromatografía de Gases, pero en la actualidad también se puede utilizar en Cromatografía de Líquidos. En este caso, el flujo de una disolución acuosa de ácido nítrico y el flujo del efluente de la columna se mezclan en un tubo capilar de sílica gel (30 m de largo por 0.23 mm de diámetro interno), que se encuentra en un horno que alcanza temperaturas arriba de $300^\circ C$. Los compuestos orgánicos reaccionan con el HNO_3 para producir NO. Al final del tubo se tiene un enfriador y por medio de un separador de gases-líquidos, el NO pasa al detector de quimioluminiscencia. Se pueden detectar cantidades del orden de nanogramos de $Fe(II)$, I^- , SCN^- , $S_2O_3^{2-}$, NO_2^- , NH_2OH , ácido ascórbico, sacáridos, $Cr(III)$, $Sn(II)$, CN^- , citrato, malato, etc.⁵⁶

Otro principio de detección utilizado es la fotoconductividad. Un analito, generalmente orgánico, puede descomponerse con radiaciones ultravioleta en un reactor post-columna, produciendo especies iónicas en disolución acuosa y, por lo tanto, un incremento en la conductividad de la disolución. En este caso, el eluyente de la columna pasa a una celda en donde es radiado con rayos ultravioleta de baja frecuencia antes de pasar a un detector de conductividad. También se han utilizado detectores electroquímicos acoplados a este tipo de reactores⁴⁹.

En muchos casos, con los detectores electroquímicos, no es posible lograr directamente la transformación redox del analito de manera selectiva. En estos casos, se puede emplear un reactivo específico que transforme en línea al analito en un compuesto fácilmente oxidable o reducible. Esta técnica se aplica cuando los productos de la reacción son inestables.

Pueden obtenerse reducciones altamente selectivas utilizando reactores post-columna que contienen un sólido metálico. Se ha descrito⁴⁹ una reducción rápida de nitrato a nitrito en un reactor constituido por un tubo de teflón que contiene cadmio en polvo, o un alambre de cadmio.

Como puede verse, una gran cantidad de analitos iónicos o ionizables pueden detectarse utilizando una reacción post-columna para mejorar sus niveles de selectividad y/ o sensibilidad sin alterar su separación.

III PARTE EXPERIMENTAL

III.1 INSTRUMENTACION.

Los aparatos utilizados fueron:

-Cromatógrafo de líquidos Varian 5000 con capacidad para gradiente de elución binario equipado con:

-Válvula de inyección Rheodyne con anillo de 10 mml.

-Detector espectrofotométrico Varian UV-100 y

-Bloque de calentamiento Varian de 30 cm. para controlar la temperatura de la columna (28°C).

-Bomba Isocrática Beckman 210 A, para transferir el reactivo complejante.

-Integrador Hewlett Packard 3396 A.

-Baño de ultrasonido de Branson Instruments para degasificar tanto las fases móviles como la disolución de PAR.

-pH-metro Beckman con electrodo combinado vidrio-calomel, para ajustar el pH de las diferentes disoluciones empleadas.

-Espectrofotómetro Perkin Elmer Hitachi 200 utilizado para el estudio de las condiciones óptimas de detección y el trazo de los espectros de absorbancia.

-Reactor Post-columna, constituido por una T de teflón de bajo volumen muerto unida a un tubo capilar de teflón (3 m de longitud x 0.5 mm de diámetro interno), enrollado en una espiral compacta para favorecer el mezclado radial de la fase móvil y el reactivo derivatizante. La reacción se efectuó a temperatura ambiente.

III.2 MATERIALES Y REACTIVOS.

Acetonitrilo y metanol grado HPLC de Merck.

Agua destilada y purificada en un desionizador Nanopure (Barnsted Thermolyne Corp.). Esta agua se utilizó en la preparación de todas las disoluciones empleadas.

Sal monosódica de 4-(2-piridilazo) resorcinol grado R. A. de Aldrich.

Disolución al 85% de Acido láctico grado R. A. de Sigma.

Octánsulfonato de sodio R.A de Sigma.

Acetato de amonio grado R. A. de Merck.

Amoniaco, R. A. de Monterrey

Hidróxido de sodio grado R. A. Merck

Acido perclórico grado R. A. Sigma.

Otras sales y reactivos comunes empleados fueron también grado R. A.

Las disoluciones estándar de nitratos de los lantánidos fueron proporcionadas por Rhône-Poulenc.

Todos los reactivos fueron utilizados directamente sin purificación posterior.

Jeringas Hamilton de 25 ml

La separación de los lantánidos se llevó a cabo en una columna de acero inoxidable de 25 cm de longitud x 4.6 mm de diámetro interno, empacada con Spherisorb ODS-2 (Phase Separations), con tamaño de partícula de 5 mm.

III.3 PROCEDIMIENTO.

El trabajo experimental comprendió dos partes: la optimización de la detección y la optimización de la separación.

a) DETECCION.

Debido a que en la literatura consultada se encontraron discrepancias con respecto a las condiciones óptimas para la detección de los complejos lantánido-PAR, la primera parte de éste trabajo consistió en determinar dichas condiciones.

En primer lugar, se trazaron los espectros de absorbancia, a longitudes de onda entre 300 nm y 650 nm, de disoluciones recién preparadas de PAR y del complejo PAR-Pr en concentración 1×10^{-4} M a pH = 8.0 en disolución reguladora de pH de amonio/amoniaco. Este experimento tuvo por objeto el determinar un intervalo de longitudes de onda en el cual se cumplieran simultáneamente las dos condiciones siguientes:

- Baja absorbancia de la disolución de PAR
- Máxima diferencia de absorbancia (DA) entre la disolución del complejo PAR-Pr y la disolución de PAR.

Posteriormente, se varió el pH de ambas disoluciones entre 10 y 7.0, y se trazó el espectro de absorbancia en función del pH a varias longitudes de onda, en el intervalo de 500 a 560 nm

También se varió la relación Metal-PAR en proporciones 2:1, 1:1, 1:2 y 1:5, manteniendo constante la concentración de PAR, en 1×10^{-4} M, y variando la concentración del Praseodimio.

Después, se estudió la influencia de la concentración del regulador, probándose concentraciones totales de amonio/amoniaco de 0.5 M, 1 M, 2 M, y 3 M.

Finalmente, se estudió la influencia del disolvente orgánico en la formación del complejo. Se probaron proporciones de 10, 15,

20, y 50 % v/v de acetonitrilo o de metanol.

Algunos de los ensayos antes mencionados también se llevaron a cabo con otros lantánidos (Er^{3+} , Ce^{3+} , y Nd^{3+}).

Además, se estudió la posible interferencia de otros iones, tales como Ca^{2+} , Mg^{2+} , Na^+ , y K^+ en la formación y detección del complejo.

Una vez determinadas las condiciones óptimas para la composición del reactivo derivatizante y la detección del complejo, se procedió a verificar la formación de éste en el sistema dinámico constituido por el reactor post-columna. Así mismo, se trataron de definir las restricciones impuestas a la fase móvil por el sistema de detección. Para ello, se simularon corridas cromatográficas inyectando los solutos en el cromatógrafo sin columna, con el inyector unido a la T del reactor mediante un tubo capilar. Se ensayaron diferentes composiciones de la fase móvil variando la proporción del disolvente orgánico, el pH, la concentración de contra-ión (octan-sulfonato) y la naturaleza y concentración de diversos agentes empleados para modificar la fuerza eluyente en sistemas de intercambio de cationes (ácido perclórico, ácido acético, ácido láctico y ácido cítrico).

b) SEPARACION.

Se realizaron ensayos preliminares variando la composición de la fase móvil, dentro de los límites establecidos en la sección anterior, para encontrar condiciones adecuadas de retención de los lantánidos que eluyen primero (según se informa en la literatura): Lu, Yb y Tm.

Se ensayaron fases móviles con la composición siguiente:

- Metanol: entre 5 y 15 %
- Octansulfonato de sodio: entre $5 \times 10^{-3} \text{ M}$ y $1 \times 10^{-2} \text{ M}$.
- Acido perclórico: entre 10^{-4} M y 10^{-2} M ($2 < \text{pH} < 4$).

Estas composiciones corresponden a las condiciones comunmente

utilizadas en cromatografía de pares de iones para solutos catiónicos. Sin embargo, se comprobó que ninguno de los lantánidos podía ser eluido con estas fases móviles.

Se decidió sustituir al ácido perclórico por algún otro ácido con propiedades complejantes de manera que se favoreciera el paso de los iones lantánidos de la fase estacionaria hacia la fase móvil. Los ácidos ensayados fueron: ácido acético, ácido cítrico y ácido láctico, a diferentes concentraciones.

El ácido acético resultó demasiado débil y ningún lantánido pudo ser eluido con este modificador. El ácido cítrico, por el contrario, resultó ser demasiado fuerte (en el intervalo de pH entre 2 y 4) y los solutos fueron poco retenidos. Finalmente, el ácido láctico (que es un compuesto con una estructura muy semejante a la del HIBA), fue el único modificador que permitió eluir a los lantánidos en condiciones adecuadas, es decir, con tiempos de retención ajustables en base a la concentración del modificador y al pH del eluyente.

Sin embargo, durante estos ensayos se observó que los tiempos de retención de los solutos variaban continuamente, sin seguir una tendencia definida. Inicialmente, se atribuyó este fenómeno a una descomposición del ácido láctico en la fase móvil, debida a reacciones de esterificación con el metanol. Al sustituir el metanol por acetonitrilo, se siguió observando el mismo fenómeno, por lo que se consideró la posibilidad de una evolución del ácido láctico al pasar del reactivo concentrado (dilución comercial al 85 %) a un estado diluido (concentración <1 M) en la fase móvil.

En efecto, en la literatura⁵⁷ se encontró que en disoluciones concentradas de ácido láctico se producen reacciones de autoesterificación que dan lugar a la formación de una gran variedad de moléculas, desde el dímero cíclico (ácido lactoilo láctico) hasta polímeros con 5 o más unidades de ácido láctico esterificadas. Por lo tanto, suponemos que en las disoluciones diluidas preparadas a partir del reactivo concentrado, los

polímeros se hidrolizan lentamente y, puesto que las características complejantes del monómero y los diferentes polímeros no son las mismas, el resultado en el sistema cromatográfico es una evolución continua del tiempo de retención de los solutos.

Para evitar este problema, se preparó una disolución de ácido láctico 2 M, la cual se calentó durante 6 horas (sin ebullición) para hidrolizar todos los ésteres y, posteriormente, se guardó en un frasco ámbar. En la disolución resultante, el proceso de autoesterificación no se reproduce porque el ácido láctico se encuentra suficientemente diluido. Las fases móviles preparadas con este reactivo dieron como resultado tiempos de retención estables para todos los solutos estudiados.

Posteriormente, se hicieron diversos ensayos modificando la concentración de ácido láctico y el pH de la fase móvil para ajustar la retención de los lantánidos. En estos experimentos se mantuvo constante la proporción de acetonitrilo (10 % v/v) y la concentración del contra-ion (5×10^{-3} M).

En la literatura consultada se encontró que para ajustar el pH de la fase móvil, se utiliza amoníaco^{23, 24}, pero en este trabajo se observó que este método provocaba el desdoblamiento de los picos de algunos de los solutos. En cambio, ajustando el pH con sosa, no se observaron picos dobles.

Para separar a los primeros lantánidos (Lu, Yb y Tm) las condiciones adecuadas fueron: Concentración de ácido láctico 0.088 M y pH = 2.80

En estas condiciones no es posible eluir a los lantánidos más retenidos en un tiempo razonable. Para ello, fue necesario aumentar la concentración de ácido láctico hasta 0.66 M y el pH de la fase móvil a 3.50.

Con estas dos fases móviles límite se procedió a buscar el gradiente adecuado para la separación de todos los lantánidos.

Finalmente, las condiciones para la separación y detección de

las tierras raras fueron las siguientes:

Columna: 25 cm x 4.6 mm de diámetro interno, empacada con fase reversa Spherisorb ODS-2 de 5 μ m.

Temperatura de la columna: 28° C

Separación por gradiente de elución.

Flujo de la fase móvil: 1 ml/min.

Fase móvil A: acetonitrilo-agua 10:90 v/v con octansulfonato de sodio 5×10^{-3} M y ácido láctico 0.088 M, pH ajustado a 2.80 con sosa.

Fase móvil B: acetonitrilo-agua 10:90 v/v con octansulfonato de sodio 5×10^{-3} M y ácido láctico 0.66 M, pH ajustado a 3.50 con sosa.

GRADIENTE

t(min)	0	5	15	25	26	35	36	46
%B	0	1	8	25	100	100	0	0
	separación				elución impurezas		equilibrio	

Reactivo derivatizante: 4-(2-piridilazo) resorcinol 5×10^{-5} M en buffer $\text{NH}_4^+ / \text{NH}_3$ 3 M. pH = 9.0

Flujo del reactivo: 1 ml/min.

Longitud de onda de detección: 545 nm

Utilizando estas condiciones se hicieron estudios de:

- Dispersión de los tiempos de retención de los solutos, para evaluar la repetibilidad de la separación.
- Variabilidad del área de los picos, para evaluar la precisión del método en la cuantificación de los lantánidos.
- Cantidad mínima detectable.
- Intervalo de linealidad de la respuesta.

- Curvas de calibración para cada lantánido.
- Interferencia de otros iones metálicos, para determinar la especificidad y condiciones de aplicación del método.

III.4 RESULTADOS Y DISCUSION

a) DETECCION

La figura 1 muestra los espectros de absorción de disoluciones de PAR y del complejo PAR-Praseodimio 1×10^{-4} M cada una, en disolución reguladora de amonio-amoniaco 2 M, pH = 8.0, utilizando como blanco la disolución amortiguadora. En ésta figura se puede observar, que el máximo de absorbancia para el PAR es a 410 nm, mientras que el máximo de absorbancia para el complejo se encuentra a 520 nm. También se trazó el espectro de absorbancia de los complejos PAR-Er, PAR-Md y PAR-Ce, obteniéndose resultados muy similares. La diferencia de absorbancia máxima entre el PAR y el complejo PAR-Metal, se localiza en el intervalo de longitudes de onda de 500 a 560 nm. Sin embargo, a longitudes de onda inferiores a 540 nm, la absorbancia del PAR es todavía muy elevada, lo que dificultaría el control de la línea base en los análisis cromatográficos. Por lo tanto, se seleccionó como intervalo adecuado de trabajo el de 540-560 nm.

INFLUENCIA DEL pH.

En los experimentos realizados se observó que a pH menor de 7 no se forma el complejo, mientras que a pH mayor de 10 precipita el metal en forma de hidróxido, lo que delimitó el intervalo de pH estudiado. La figura 2 muestra el efecto del pH sobre la diferencia de absorbancia (DA) entre la disolución del complejo PAR-Pr y la disolución de PAR a varias longitudes de onda. De aquí se concluye que se obtienen los mejores resultados en el intervalo de pH= 8.0 a pH= 9.5.

Estos resultados son congruentes con los valores de pKa para el reactivo ($pK_a \text{ H}_3\text{R}^+/\text{H}_2\text{R} = 2.3-2.6$; $pK_a \text{ H}_2\text{R}/\text{HR}^- = 5.5-6.9$;

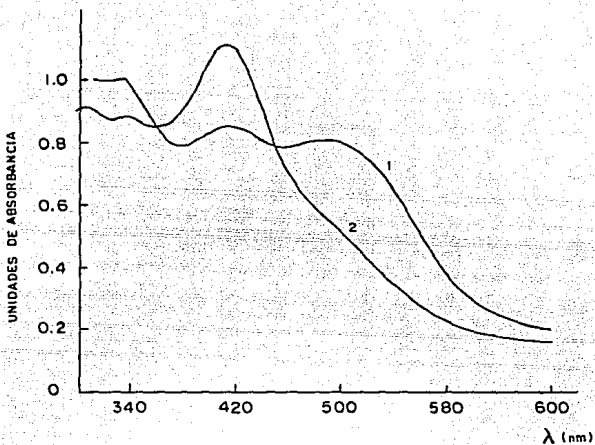


FIGURA 1. ESPECTROS DE ABSORCIÓN DEL COMPLEJO PAR-PRASEODIMIO (1) y del PAR (2).

Disoluciones 0.0001 M de PAR-Pr (1) y PAR (2) en amonio-amoniaco 2 M (pH = 8.0).

Blanco: disolución reguladora amonio-amoniaco

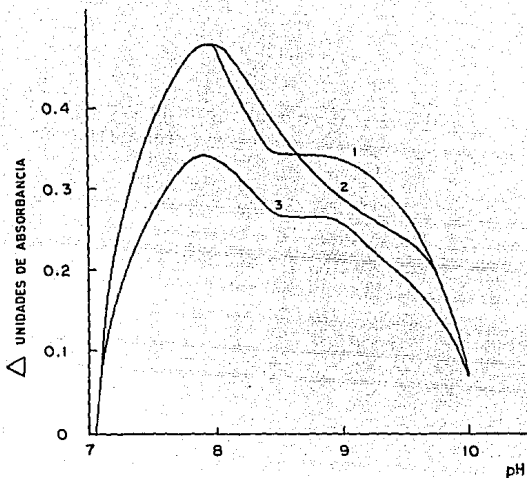


FIGURA 2. EFECTO DEL pH EN LA DETECCION DEL COMPLEJO METAL-Pr

Disoluciones 0.0001 M de Pr-PAR y PAR en amonio-amoniaco 2 M.

(1) $\lambda = 520 \text{ nm}$ (2) $\lambda = 540 \text{ nm}$ (3) $\lambda = 560 \text{ nm}$

Blanco: Disolución reguladora de amonio-amoniaco al pH estudiado.

$pK_a \text{ HR}^-/\text{R}^{2-} = 12.4-12.6$). En efecto, en los medios ácidos el complejo no se forma por la repulsión existente entre el catión metálico y el reactivo protonado; por el contrario, hacia los medios ligeramente básicos la formación del quelato se favorece por la atracción electrostática entre el metal y el reactivo aniónico. En los medios más básicos el complejo se destruye por la formación de complejos hidróxido y la precipitación de $\text{M}(\text{OH})_3$.

RELACION METAL-PAR.

La figura 3 muestra la variación de DA normalizada por la concentración del metal, en función de la longitud de onda para varias relaciones metal-PAR.

Como se indicó anteriormente, en estos ensayos se mantuvo constante la concentración de PAR en 1×10^{-4} M, para evitar su degradación (ver sección "Estabilidad del reactivo") y se varió la concentración del ión metálico.

Los mejores resultados se obtienen para una relación metal-PAR 1:2, lo que podría ser una indicación de que la estequiometría del complejo en las condiciones experimentales empleadas ($\text{pH} = 8.5$ y $[\text{disolución reguladora}] = 2 \text{ M}$) es 1:2. Sin embargo, no se profundizó el estudio sobre este tema y los resultados obtenidos no son concluyentes. De hecho, el efecto observado podría también indicar una mayor cuantitatividad de formación del complejo en presencia de un exceso de PAR.

INFLUENCIA DE LA CONCENTRACION DE DISOLUCION AMORTIGUADORA.

Como disolución amortiguadora se utilizó una mezcla de acetato de amonio y amoniaco, y el pH se ajustó al valor deseado con sosa. La figura 4 muestra los resultados obtenidos al variar la concentración total de la disolución reguladora desde 0.5 M hasta 3 M. Como puede observarse, la formación del complejo no se

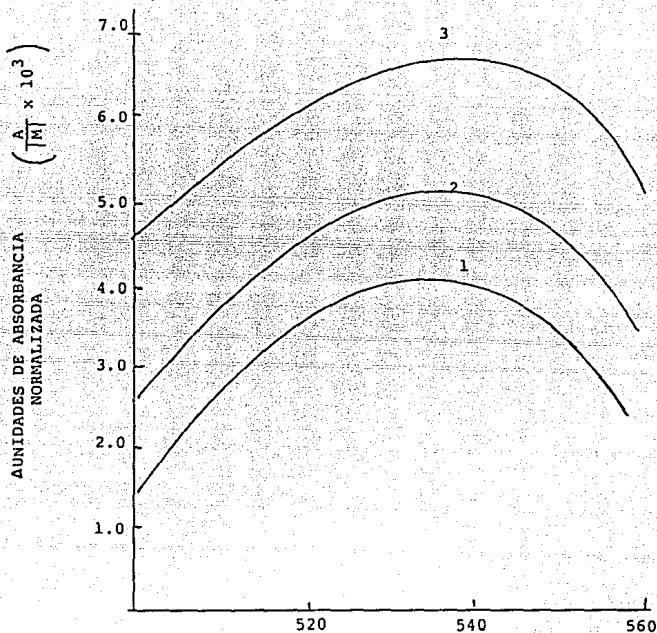


FIGURA 3. RELACION METAL-PAR. longitud de onda (nm)

Disoluciones del complejo Pr-PAR en proporción

(1) 2:1 (2) 1:1 (3) 1:2

En todos los casos se mantiene constante la concentración de PAR 0.0001 M en amonio-amoniaco 2 M (pH=9.0)

Blanco: Disolución amortiguadora de amoniaco.

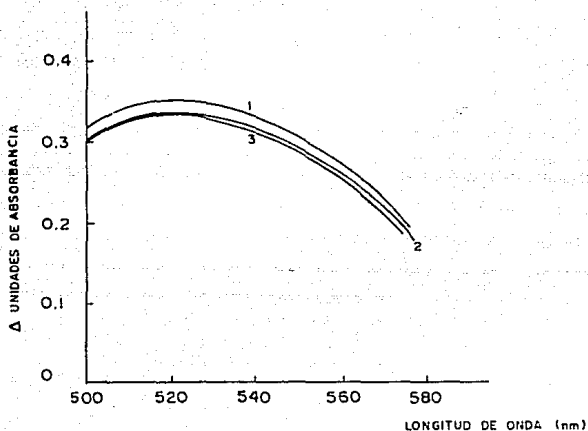


FIGURA 4. INFLUENCIA DE LA CONCENTRACION DEL AMORTIGUADOR

- (1) Concentración total de amonio-amoniaco: 3 M
- (2) Concentración total de amonio-amoniaco: 1.5 M
- (3) Concentración total de amonio-amoniaco: 1 M

Concentración del PAR: 1×10^{-4} M

Concentración del complejo PAR- Pr: 1×10^{-4} M

pH= 9.0

Blanco: disolución amortiguadora a la concentración estudiada.

ve afectada por las variaciones de concentración de la disolución amortiguadora en este intervalo. Cabe señalar que, aún cuando la concentración de M^{3+} en estos experimentos es muy pequeña (1×10^{-4} M), se requiere mantener una concentración del regulador amonio/amoniaco elevada para evitar la precipitación de los hidróxidos.

INFLUENCIA DEL DISOLVENTE ORGANICO.

La figura 5 muestra cómo afecta la presencia de metanol o de acetonitrilo en la disolución a la formación de los complejos. Se observa que con el metanol no hay cambios apreciables hasta una proporción 50 % v/v, pero a concentraciones mayores la absorbancia del complejo empieza a disminuir notablemente. Con acetonitrilo, esta disminución de absorbancia ocurre antes, es decir, cuando la proporción acetonitrilo-agua es 15:85.

Este estudio muestra que el sistema de detección impone restricciones en la composición del eluyente cromatográfico. Así, desde este punto de vista, es más conveniente utilizar metanol como disolvente orgánico en la fase móvil para contar con un intervalo más amplio de trabajo.

INTERFERENCIA DE OTROS IONES COMUNES.

Los estudios realizados para determinar la posible interferencia de cationes comunes como Ca^{2+} , Mg^{2+} , Na^{+} y K^{+} en la detección de las tierras raras, mostraron que éstos no forman complejos con PAR, o si lo hacen, la reacción es sumamente lenta. Así, en el caso del Ca^{2+} se observó la aparición de una ligera coloración después de 4 días de haber mezclado el reactivo y el catión.

Estos resultados indican que, aunque en principio estos cationes no interferirán con la detección en el sistema

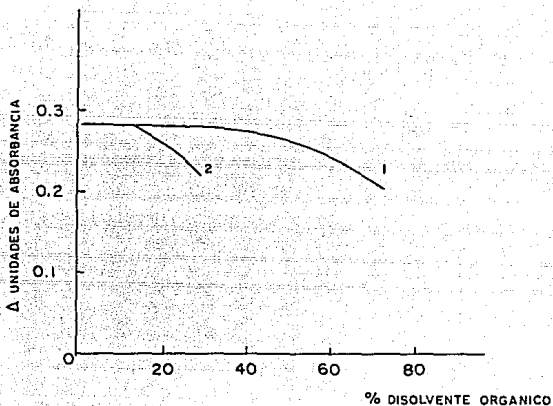


FIGURA 5. INFLUENCIA DEL DISOLVENTE ORGANICO EN LA DETECCION.

- (1) metanol
- (2) acetonitrilo

Concentración del complejo PAR-Pr : 1×10^{-4} M
 Concentración del PAR: 1×10^{-4} M
 Concentración total de la disolución amonio-amoniaco: 3M
 pH=9.0
 Longitud de onda: 540 nm.
 Blanco: Disolución reguladora y el disolvente en la concentración estudiada.

cromatográfico, si será necesario tener precauciones con el agua utilizada para la preparación de la disolución de PAR.

DETECCION EN EL SISTEMA CROMATOGRAFICO.

Los estudios en el sistema cromatográfico sin columna dieron los siguientes resultados:

- El octansulfonato de sodio no interfiere en la formación del complejo metal-PAR.

- El pH de la fase móvil debe mantenerse en el intervalo de 2 a 4. A $\text{pH} > 4$, los picos de los lantánidos son muy deformes y coleados, lo que indica un probable inicio de precipitación de los hidróxidos correspondientes. A $\text{pH} < 2$, y en presencia de altas concentraciones del modificador de fuerza eluyente, la formación del complejo metal-PAR es afectada y la señal del detector disminuye notablemente.

- El efecto de los modificadores agregados al eluyente es el siguiente:

- El ácido perclórico y el ácido acético no afectan la formación del complejo colorido.
- El ácido láctico puede emplearse hasta concentraciones 1 M si la disolución de PAR tiene un pH mayor o igual a 9.0. Si el pH de esta disolución es menor, se deberá disminuir la concentración de ácido láctico en el eluyente para no afectar el tamaño de los picos.
- El ácido cítrico afecta la formación del complejo colorido a partir de una concentración de 0.1 M en el eluyente.

Estos resultados expresan simplemente la fuerza de los complejos formados entre el modificador y el ión lantánido a pH entre 2 y 4. El ácido cítrico es, sin duda, el complejante más fuerte y por ello su interferencia en la formación del complejo colorido metal-PAR es mayor.

ESTABILIDAD DEL REACTIVO DERIVATIZANTE.

Todas las pruebas mencionadas anteriormente, se hicieron con disoluciones de PAR recién preparadas. Sin embargo, al repetir algunos ensayos con el reactivo preparado 3 horas antes, se observó una disminución considerable de la altura de los picos, lo que indicaba una descomposición del PAR.

Para solucionar este problema, se hicieron diversas modificaciones en la composición del reactivo y se probó su estabilidad inyectando los solutos a diferentes tiempos después de haberlo preparado (desde una hora hasta ocho días). Se encontró que a concentraciones de PAR mayores a 1×10^{-4} M, la disolución se descompone muy rápidamente, cualquiera que sea el pH o la concentración de la disolución reguladora de pH. Si la concentración de PAR se mantiene inferior a 1×10^{-4} M, es posible obtener disoluciones estables hasta por 8 días utilizando como regulador una disolución de amonio/amoniaco a concentración total entre 1 M y 3 M y de pH <11. Esta disolución debe prepararse con agua destilada, desionizada y filtrada en membranas de poro menor o igual a 0.5 μ m (para eliminar bacterias) y guardarse en recipientes oscuros.

Finalmente, considerando todos los resultados obtenidos en esta parte del trabajo, se seleccionaron las siguientes condiciones para la detección:

Concentración de PAR: 5×10^{-5} M

Concentración de disolución amortiguadora amonio/amoniaco:

3 M. p H= 9.0.

Longitud de onda: 545 nm.

b) SEPARACION

Los lantánidos en su forma iónica son fuertemente retenidos en los intercambiadores de cationes, debido a su elevada carga. Por ello, para su elución se requiere un gradiente con fases móviles de fuerza eluyente elevada pero, en el caso de la cromatografía de pares de iones, es necesario evitar que se modifique fuertemente la capacidad de intercambio de la fase estacionaria para poder re-equilibrar la columna rápidamente. Esto puede lograrse si se añade a la fase móvil un compuesto hidrofílico con propiedades complejantes que, al unirse a los lantánidos, forma especies con menor carga positiva. Se ha demostrado que la presencia de compuestos de este tipo en la fase móvil no altera significativamente la capacidad del intercambiador de iones dinámico⁵⁸.

En la literatura, se encontró que un compuesto hidrofílico muy utilizado es el ácido α -hidróxi-butírico. Sin embargo, este compuesto no es fácilmente accesible en nuestro país y además resulta sumamente caro, considerando que se requieren concentraciones relativamente elevadas (aproximadamente 0.5 M) de éste en la fase móvil. Por ésta razón, se buscó otro compuesto más común, que formara complejos con las tierras raras y permitiera lograr su separación y detección. Los ensayos preliminares realizados con varios compuestos condujeron a la elección del ácido láctico.

El ácido láctico es un compuesto muy hidrofílico que compleja a los lantánidos formando especies del tipo ML_n^{3-n} , donde n puede tomar valores de 1, 2 o 3, dependiendo de la concentración del complejante y del pH del medio⁵⁹. Además, estos complejos son lábiles y su estabilidad no es demasiado elevada (pK_c global < 8) por lo que no impiden la formación de los complejos coloridos metal-PAR durante la reacción post-columna. En el apéndice I se

muestran los valores reportados de las constantes metal-lactato para los diferentes lantánidos.

La ventaja del ácido láctico sobre el ácido a-hidroxibutírico, es su fácil accesibilidad y el bajo costo de la disolución comercial al 85 %.

Una vez definido el modificador de fuerza eluyente se procedió a determinar la composición adecuada para las fases móviles débil y fuerte que se emplearían en el gradiente de elución. En estos ensayos se buscó ajustar la fuerza de los eluyentes únicamente en base a la concentración del ácido láctico y al pH de la fase móvil, para poder mantener constante la composición de la fase estacionaria durante el gradiente.

En efecto, los estudios que se han realizado sobre la Cromatografía de Pares de Iones con contra-iones hidrofóbicos muestran que durante el período de equilibrio de la columna con la fase móvil el contra-ión se fija sobre la fase reversa transformándola en un intercambiador de cationes dinámico cuya capacidad de intercambio depende de la cantidad de contra-ión fijado. A su vez, esta cantidad depende de la hidrofobicidad del contra-ión, de su concentración y del contenido de disolvente orgánico en el eluyente^{47,60}

CONCENTRACION DE ACIDO LACTICO.

Se observó que a concentraciones de ácido láctico menores a 0.07 M no existe efecto modificador, es decir, los solutos son retenidos excesivamente en la columna. Por el contrario, a concentraciones superiores a 0.7 M prácticamente no se retiene ninguno de los metales. Estas pruebas se hicieron sin modificar el pH de la disolución resultante.

INFLUENCIA DEL pH.

Al estudiar la influencia del pH en la separación para una concentración de ácido láctico de 0.08 M, se observó que, a valores de pH menores a 2.6, los picos obtenidos eran muy anchos y coleados y el tiempo de retención, aún para los primeros lantánidos (lutecio e iterbio) era muy grande (aproximadamente 20 minutos). Por otra parte, a valores de pH mayores a 3, los tiempos de retención eran mucho más bajos pero se tenían también picos muy anchos, ésto se atribuyó a un probable inicio de precipitación de los hidróxidos metálicos. El intervalo de trabajo adecuado para la fase móvil débil fue entonces de 2.6 a 3.0. Sin embargo, cabe anotar que en este intervalo una pequeña variación en el valor del pH afecta notablemente el tiempo de retención de los primeros metales, por lo que se debe tener mucho cuidado al ajustar ésta variable (figura 6).

Con respecto a la elución de los últimos solutos (cerio y lantano), las variaciones ligeras de pH no provocan cambios tan bruscos en el tiempo de retención. Se encontró que, para eluirlos en un tiempo relativamente corto, el valor adecuado de pH era de 3.50, con una concentración de ácido láctico 0.66 M. Estas fueron entonces las condiciones seleccionadas para la fase móvil fuerte.

Finalmente, las condiciones seleccionadas para la separación de los lantánidos fueron las que se anotaron en la sección de "Procedimientos". Con estas condiciones, el equilibrio inicial de la columna se logra con el paso de, aproximadamente, 40 ml de la fase móvil débil. Por otra parte, durante el gradiente de elución, los factores que determinan la concentración de octansulfonato en la fase estacionaria (porcentaje de disolvente orgánico y concentración de contraión en la fase móvil) no se alteran, por lo que al final del gradiente es posible regresar a las condiciones iniciales muy rápidamente.

La figura 7 muestra el cromatograma de la separación de las

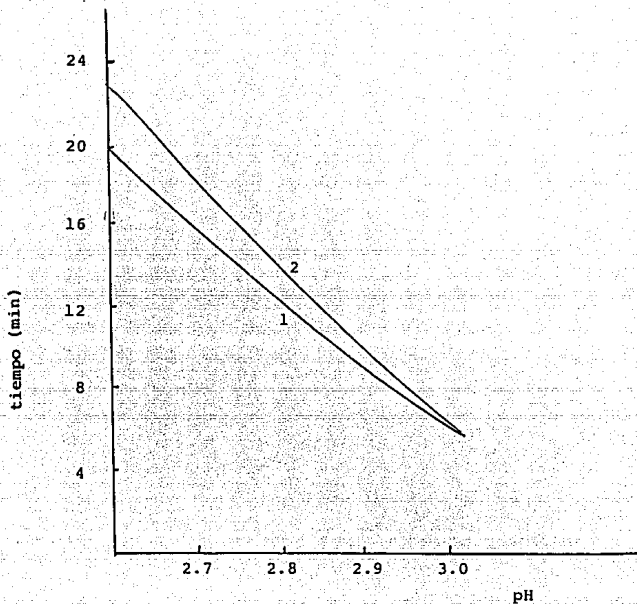


FIGURA 6. INFLUENCIA DEL pH EN EL TIEMPO DE RETENCION DE
(1) Lu y (2) Yb

Fase móvil: acetonitrilo-agua 10-90 v/v con octansulfonato de sodio 0.005 M y ácido láctico 0.08 M. El pH se ajustó con sosa en todos los casos.

Columna (25 x 0.46 cm Spherisorb ODS-2 de 5 micrómetros a 28°C. Detección a 545 nm después de reacción post-columna con PAR 0.00005 M en disolución reguladora de amonio/amoniaco 3 M pH=9.0. Flujos de la fase móvil y del reactivo: 1 ml/min.

tierras raras obtenido en estas condiciones. Como puede observarse, la separación se lleva a cabo en aproximadamente 25 minutos. Sin embargo, se requiere pasar aproximadamente 10 ml de fase móvil fuerte para eluir impurezas acumuladas en la columna. Posteriormente, la columna se re-equilibra a las condiciones iniciales con solo 10 ml (aproximadamente 5 veces el volumen muerto de la columna) de fase móvil débil.

En la figura 8 se muestra el esquema del sistema utilizado para la separación y detección por reacción post-columna, de las tierras raras.

En la figura 7 se observa que el método desarrollado permite una buena separación de 13 de los 14 lantánidos. El único caso de coelución fue el de Europio y Samario, los cuales no pudieron separarse debido a que las constantes de formación metal-lactato de estos solutos son prácticamente idénticas. Así, la desventaja del ácido láctico con respecto al HIBA, es la falta de selectividad para este par de solutos.

El orden de elución de los lantánidos en esta separación es estrictamente el inverso el orden de estabilidad (de menor a mayor) de los complejos metal-lactato correspondientes, en particular los complejos ML_3 y ML_2^+ . Debido a la similitud en propiedades químicas de este grupo de elementos, las diferencias de estabilidad de sus complejos son muy pequeñas (Apéndice I), pero suficientes para lograr su separación, exceptuando el caso de Europio y Samario. De aquí se concluye la gran importancia que tienen, en esta separación, tanto el agente complejante como la eficiencia de la columna.

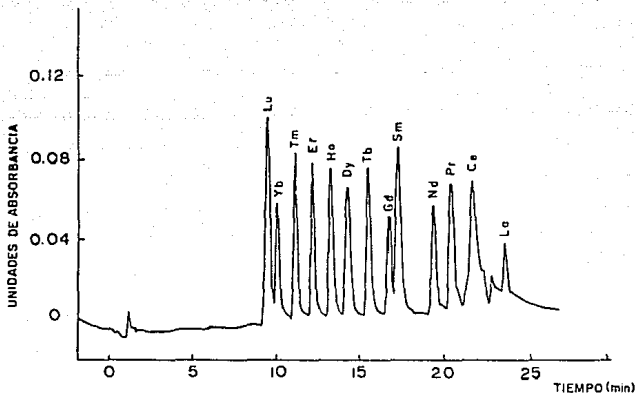


FIGURA 7. SEPARACION DE LANTANIDOS.

Columna (25 x 0.46 cm) Spherisorb ODS-2 de 5 micrómetros, a 28°C. Fase móvil: acetonitrilo-agua 10-90 v/v con octansulfonato de sodio 0.005 M y <Fase A> ácido láctico 0.088 M, pH=2.80 <Fase B>, ácido láctico 0.66 M, pH=3.50 (gradiente en el texto). Detección a 545 nm después de reacción post-columna con PAR 0.00005 M en disolución reguladora amonio/amoniaco 3 M pH =9.0. Flujos de Fase móvil y reactivo: 1 ml/min. Solutos a concentraciones entre 11 y 103 ppm.

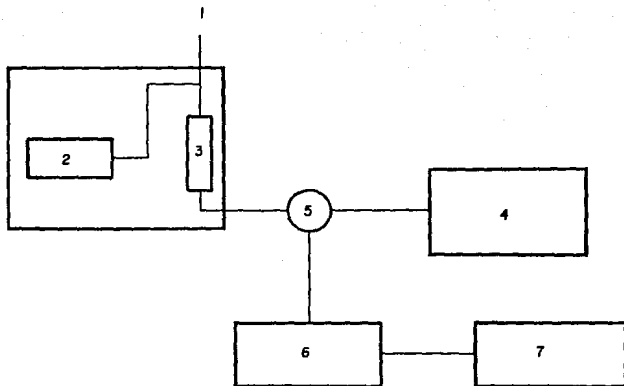


FIGURA 8. DESCRIPCION DEL SISTEMA.

1. inyector
2. bomba para la fase móvil
3. columna cromatográfica
4. bomba para el reactivo complejante.
5. reactor
6. Detector
7. Integrador.

c) REPETIBILIDAD DEL METODO.

Para determinar la repetibilidad de la separación, se inyectaron varias mezclas con diferentes concentraciones de los solutos, así como una misma mezcla durante diferentes días. En la Tabla II se presentan los resultados del tratamiento estadístico efectuado sobre los diferentes valores de tiempo de retención de cada ión metálico.

La dispersión en los tiempos de retención es aceptable para los 13 metales estudiados, tanto para una concentración constante como para diferentes concentraciones. En general, los resultados de dispersión son menores para una misma concentración que para diferentes concentraciones. Por otra parte, en ambos casos la mayor variabilidad se presenta para los solutos que eluyen primero (lutecio, iterbio, tulio y erbio), lo cual es debido al gran efecto que tiene el pH de la fase móvil sobre la retención de los solutos, cuando dicho pH es inferior a 3. Por ello, para obtener una buena repetibilidad de la separación es indispensable un control estricto del pH, particularmente en la fase móvil débil.

En la Tabla III se indican los coeficientes de variación, tanto de las Areas como de las Alturas de los picos obtenidos a partir de 6 inyecciones consecutivas de una muestra estándar que contenía a los 13 lantánidos. Puede observarse, que para la mayoría de los metales estudiados, la variabilidad es mayor en la medida de la altura de pico que en la del área, siendo el caso más grave el del Lutecio. Esta observación es congruente con los resultados obtenidos respecto a la variabilidad de la retención. En efecto, en la literatura se informa⁶¹ que la precisión en la medida de la altura del pico es menor que la del área cuando se presentan variaciones en los factores de capacidad. Por ello, en las separaciones efectuadas con gradiente de elución se recomienda utilizar la medida del área del pico para el análisis

TABLA II
REPRODUCIBILIDAD DE LA SEPARACION

METAL	TIEMPO DE RETENCION (minutos)	DISPERSION ⁽¹⁾ (%)	DISPERSION ⁽²⁾ (%)
Lu	9.6	2.2	3.9
Yb	10.4	1.6	5.2
Tm	11.8	1.9	3.6
Er	13.0	1.2	2.8
Ho	14.0	1.0	2.8
Dy	14.9	0.9	2.8
Tb	16.0	0.7	2.6
Gd	17.2	0.6	2.5
Sm	17.6	0.6	2.5
Nd	19.6	0.5	2.4
Pr	20.7	0.4	1.9
Ce	22.2	0.3	1.5
La	24.3	0.2	1.2

(1) Una muestra inyectada 6 veces consecutivas.

(2) 6 muestras con diferentes concentraciones.

TABLA III.

PRECISION DE LA CUANTIFICACION*

METAL	CONCENTRACION (ppm)	COEFICIENTE DE VARIABILIDAD (%) (AREA)	COEFICIENTE DE VARIABILIDAD (%) (ALTURA)
Lu	10.5	3.8	20.7
Yb	9.9	3.3	5.7
Tm	9.4	2.5	6.9
Er	12.7	3.5	3.9
Ho	14.7	4.2	2.7
Dy	15.0	4.4	3.0
Tb	15.8	3.3	4.3
Gd	12.3	5.4	7.5
Sm	32.2	2.6	3.7
Nd	23.7	2.3	5.1
Pr	42.7	3.7	5.1
Ce	88.0	5.3	6.4
La	58.2	0.9	2.4

*Muestra inyectada 6 veces consecutivas.

cuantitativo.

La dispersión máxima de las áreas para esta muestra (concentraciones entre 10 y 90 ppm, según el elemento considerado) es de 5.4% y corresponde al Gadolinio. Estos resultados pueden considerarse satisfactorios aun para el Gd, tomando en cuenta que la resolución entre este metal y el Samario no es completa. Así, las curvas de calibración para cada metal se hicieron utilizando la medida del área del pico.

LINEALIDAD DEL SISTEMA Y LIMITES DE DETECCION.

Con el fin de asegurar que la respuesta del detector fuera proporcional a la concentración de cada uno de los metales, se estudió la linealidad del sistema.

Como ejemplo, en la Figura 9, se muestran las rectas obtenidas para el Lu y para el La al representar el área registrada en función de la concentración de metal. Se puede observar que, en ambos casos, los puntos obtenidos para las dos concentraciones mayores salen de la recta. Esto podría deberse a que la concentración del reactivo derivatizante no es suficiente para que reaccione totalmente el lantánido, lo cual limita el intervalo de respuesta lineal a valores de concentración relativamente bajas. Sin embargo, como se mencionó anteriormente, estas condiciones son necesarias para una buena estabilidad del reactivo derivatizante.

Con respecto a los límites inferiores de concentración, se observaron serias interferencias en la detección de los lantánidos, sobre todo para los metales que eluyen al final del gradiente. Así, al hacer una corrida cromatográfica en blanco, a alta sensibilidad de detección, se observó la aparición de picos conocidos como "picos del sistema" o "picos fantasma"²² (figura 10a) Estos picos provienen, probablemente, de trazas de iones que alcanzan a pasar de las partes metálicas del sistema a la fase

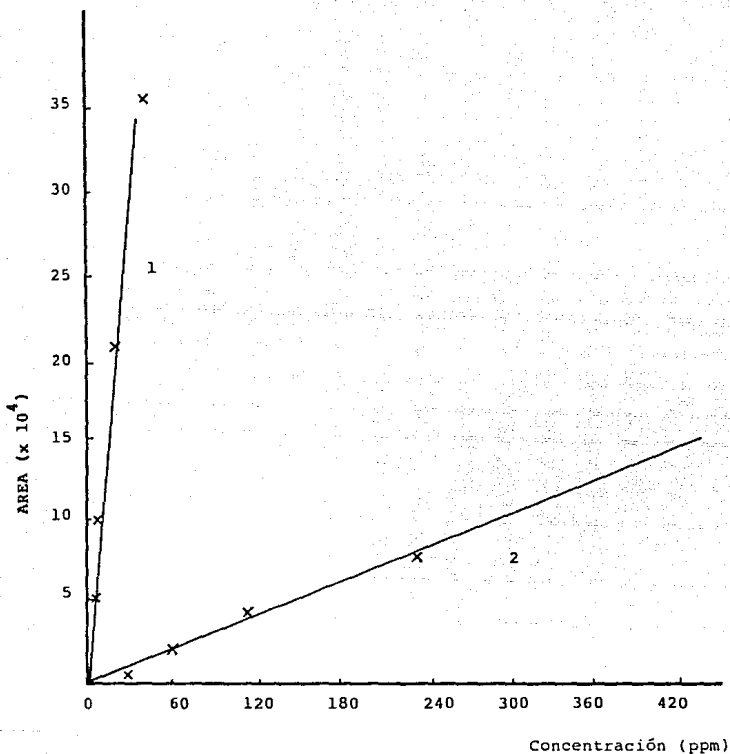


FIGURA 9 CURVAS DE CALIBRACION.

(1) Lu (2) La
 Columna (25 x 0.46 cm) Spherisorb ODS-2 de 5 micrómetros a 28° C. Fase móvil: acetonitrilo-agua 10:90 v/v con octansulfonato de sodio 0.005 M y <Fase A> ácido láctico 0.088 M, pH=2.80 <Fase B>, ácido láctico 0.66 M, pH=3.50 Detección a 545 nm después de reacción post-columna con PAR 0.00005 M en amonio-amoniaco 3 M. pH=9.0. Flujos de fase móvil y reactivo: 1 ml/min.

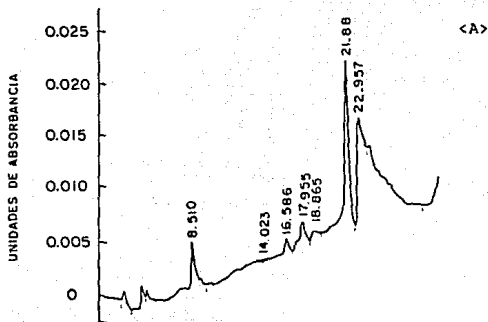
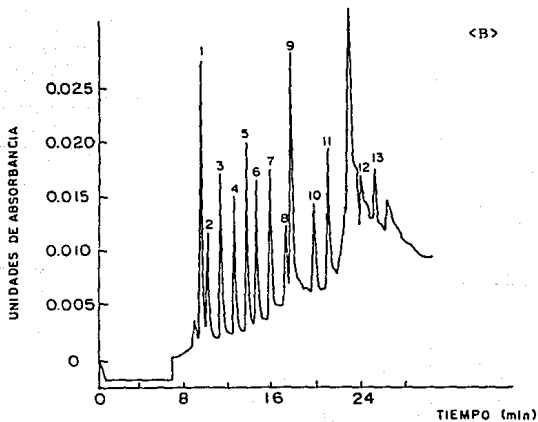


FIGURA 10. INTERFERENCIA PROVOCADA POR LOS "PICOS DEL SISTEMA"

<A> Blanco. Muestra de 13 lantánidos: (1) Lu, 2.6 ppm (2) Yb, 2.5 ppm (3) Tm, 2.4 ppm (4) Er, 3.2 ppm (5) Ho, 3.7 ppm (6) Dy, 3.8 ppm (7) Tb, 3.9 ppm (8) Gd, 3.1 ppm (9) Sm, 8.1 ppm (10) Nd, 5.9 ppm (11) Pr, 10.7 ppm (12) Ce, 22.0 ppm (13) La, 7.3 ppm



móvil y son transportados hacia la columna, donde se acumulan durante el paso de la fase débil. Posteriormente, estos iones eluyen durante el gradiente. Comparando las figuras 10a y 10b se observa que los solutos más afectados son: gadolinio, samario, praseodimio, lantano y, especialmente, cerio.

En los ensayos anteriores se observó que, al terminar la elución de los lantánidos, continuaban apareciendo "picos fantasma" muy grandes, por lo que fue necesario añadir al método un paso de limpieza de la columna. Este consistió en pasar a través de ella, 10 ml de la fase móvil fuerte, con lo cual eluyen todas las impurezas acumuladas.

Por otra parte, en experimentos realizados bajo condiciones isocráticas utilizando la fase móvil fuerte, no se observó ningún pico fantasma. Este hecho confirma que las interferencias son debidas a la acumulación de trazas de metales en la columna durante el paso de la fase móvil débil.

Los efectos antes mencionados indican que, para una determinación precisa de muestras de tierras raras a baja concentración, es necesario utilizar columnas, tubería y equipos especialmente adaptados de manera que la fase móvil no esté en contacto con el acero inoxidable (este tipo de equipos y material se encuentran comercializados bajo el nombre de "Metal Free Chromatographic Materials").

En la Tabla No. IV se indican las ecuaciones de regresión y los coeficientes de determinación correspondientes a las curvas de calibración para cada lantánido (excepto para el Ce debido a los problemas antes mencionados). Los coeficientes de determinación son mayores a 0.99 en el intervalo de concentraciones definido por los límites superior e inferior señalados en la misma Tabla, por lo que se puede considerar que en ese intervalo el método es lineal. Evidentemente, utilizando instrumentación adecuada para evitar la acumulación y elución de impurezas, este intervalo podría ampliarse en su valor inferior, para concentraciones

TABLA IV. CURVAS DE CALIBRACION.

METAL	ECUACION*		COEFICIENTE DE DETERMINACION	INTERVALO LINEAL		LIMITE DE DETECCION (ppm)
	A	B		LS** (ppm)	LI*** (ppm)	
Lu	1.68	9.90	0.9993	21.1	1.3	0.2
Yb	-1.43	4.64	0.998	39.7	1.2	0.6
Tm	1.28	6.74	0.9998	37.6	1.2	0.3
Er	2.91	4.26	0.998	50.8	1.6	0.4
Ho	1.87	4.26	0.9994	58.6	1.8	0.4
Dy	1.23	4.13	0.9996	60.1	1.9	0.4
Tb	1.87	4.23	0.9993	63.0	2.0	0.4
Gd	3.69	2.35	0.995	49.2	1.5	0.7
Sm	5.07	2.82	0.9991	64.5	4.0	0.8
Nd	0.22	1.95	0.9994	94.9	3.0	0.9
Pr	0.23	1.41	0.990	170.7	5.3	1.8
Ce	----	----	-----	412.0	51.5	---
La	2.5	0.3	0.998	277.0	8.5	5.6

* ECUACION: $y = a + bx$, donde $y = \bar{a}rea$; $x = \text{concentraci3n (ppm)}$; $a = A \times 10^4$ y $b = B \times 10^4$

** LS = l3mite superior

*** LI = l3mite inferior

menores de tierras raras.

Las pruebas de hipótesis realizadas sobre la ordenada al origen demostraron que el valor de regresión obtenido puede considerarse estadísticamente igual a cero (al nivel de confianza del 95 %) para todos los metales, excepto el Samario. Este último caso puede atribuirse a la coelución de un pico del sistema con este metal y a que no alcanza a obtenerse una separación a la base entre Gd y Sm (figura 10a).

En la Tabla IV, también se indican los límites de detección obtenidos para cada metal estudiado, con base en la altura de la señal equivalente a 3 veces el nivel del ruido de fondo. En las condiciones en que se realizó este estudio, la detectabilidad de los lantánidos está limitada principalmente, por el ruido de fondo provocado por la elución de las impurezas acumuladas en la columna. Para el Cerio, que es el caso más grave, ya que eluye muy cerca de un gran pico del sistema, no es posible hacer una determinación inequívoca a concentraciones inferiores a 44 ppm. Para la mayoría de los otros solutos, los límites de detección son inferiores a la ppm, excepto para Praseodimio y Lantano cuyos límites de detección son de 1.8 y 5.6 ppm respectivamente. Estos últimos valores, tan altos, se deben también a interferencias provocadas por los picos del sistema.

Considerando que en todos los casos se inyectaron 10 ml de muestra, los límites de detección para los solutos no afectados por interferencias son inferiores a la decena de nanogramos inyectados. Esto indica que, en condiciones adecuadas de trabajo, el método es capaz de proporcionar una buena sensibilidad, similar a la de los mejores métodos descritos en la literatura.

INTERFERENCIA DE OTROS METALES.

El sistema de detección basado en la reacción post-columna con PAR, es sumamente sensible pero, desafortunadamente, poco

selectivo. En consecuencia es necesario, no sólo utilizar reactivos totalmente libres de trazas de metales, sino también evitar todo contacto de la fase móvil con las partes metálicas del sistema, para limitar el ruido de fondo e impedir la aparición de picos fantasma en el cromatograma.

Para definir algunos de los componentes que podrían afectar fuertemente la determinación de los lantánidos, se inyectaron disoluciones de las sales de varios iones metálicos, en concentración de 1×10^{-3} M, bajo las mismas condiciones cromatográficas que la muestra de las tierras raras. En la Tabla V se reportan los tiempos de retención obtenidos.

Estos resultados, aunados a los que se obtuvieron cuando se estudió la posible interferencia de algunos iones en la detección, permiten concluir que los metales alcalinos y alcalinotérreos no provocan ninguna interferencia. En cambio, varios metales de transición eluyen durante el gradiente y son detectados con el sistema empleado, por lo que pueden interferir en la determinación de los lantánidos. Así, el Cu^{2+} interfeiría con el lutecio, el Zn^{2+} y el Ni^{2+} eluyen al mismo tiempo que el Gd y el Sm, mientras que el Cr^{3+} , el Cd^{2+} y el Al^{3+} interferirían en la determinación del Pr, del Ce y del La, respectivamente.

Por lo tanto, además de las precauciones arriba mencionadas, para determinar tierras raras en muestras naturales será necesario un paso previo de purificación de la muestra que permita eliminar los metales interferentes. Esta separación entre el grupo de lantánidos y los otros iones metálicos se efectúa generalmente en columnas empacadas con resinas de intercambio iónico (ver Capítulo II.2).

ESTABILIDAD DE LOS REACTIVOS.

En todos los experimentos reportados en esta sección se utilizaron las mismas disoluciones de fase móvil débil y fuerte y

TABLA V.
INTERFERENCIA POR OTROS CATIONES*

METAL	TIEMPO DE RETENCION (minutos)
Ba (II)	&
Sr (II)	&
Ti (IV)	&
Zn (II)	16.5
Fe (III)	3.3
Al (III)	24.1
Cu (II)	8.5
Cr (III)	20.3
Cd (II)	22.5
Ni (II)	17.6
Y (III)	15.1

& No se observó ninguna señal.

* Inyectados usando el mismo gradiente que para la muestra de lantánidos.

de reactivo derivatizante. Estas disoluciones se prepararon en grandes cantidades y se estuvieron empleando durante más de un mes. Los resultados obtenidos indican que ninguna de ellas se degradó apreciablemente durante este tiempo.

IV CONCLUSIONES.

Se desarrolló un método alternativo para la separación y cuantificación de 13 lantánidos por Cromatografía de líquidos. El método está basado en la Cromatografía de pares de Iones en Fase Reversa, empleando al octansulfonato como contra-ión. La separación se lleva a cabo mediante un gradiente binario de fase móvil en el cual el pH y la concentración de un agente complejante de las tierras raras se modifican simultáneamente. El agente complejante utilizado es el ácido láctico, que presenta las ventajas de ser un producto fácilmente accesible y de bajo costo.

Durante el tiempo en que se efectúa el gradiente de elución, la fase estacionaria prácticamente no se altera debido a que los parámetros que determinan la cantidad de contra-ión adsorbido no se modifican. Lo único que varía en las dos fases móviles utilizadas es la concentración de ácido láctico y el pH. Esto permite que el tiempo requerido para equilibrar la columna a las condiciones iniciales, después de haber corrido el gradiente, sea muy corto (aproximadamente 10 minutos).

La detección de los solutos se efectúa por medio de una reacción post-columna en la cual los iones metálicos forman complejos coloridos con el compuesto 4-(2-piridilazo)resorcinol (PAR). Los complejos formados se detectan por espectrofotometría a 545 nm. La composición del reactivo derivatizante se optimizó, logrando obtener una disolución estable por más de un mes.

Se demostró la repetibilidad del método tanto en lo que se refiere a la retención como a la cuantificación de los solutos. Se estudió la linealidad del método y se determinaron los límites superior e inferior del intervalo lineal de la relación Area del pico vs concentración para cada soluto. Para algunos de los lantánidos (Gd, Sm, Pr, Ce y La), el límite inferior es muy alto

debido al ruido de fondo provocado por la elución de impurezas acumuladas en la columna.

Por otra parte, para todos los solutos, el límite superior es relativamente bajo debido a la baja concentración del PAR en el reactivo derivatizante. Sin embargo, esta condición es necesaria para evitar la degradación de este compuesto.

Los límites de detección para la mayoría de los lantánidos son inferiores a la decena de nanogramos inyectados, excepto para Pr, La y Ce, cuya determinación es afectada por la coelución de picos del sistema. Este problema podría evitarse y así mejorar los límites de detección de esos solutos, si se trabaja con instrumentación y material cuyas paredes interiores se encuentren recubiertas de una capa de polímero o de vidrio que impida el contacto del metal con la fase móvil.

La aplicación de éste método para la determinación de tierras raras en muestras naturales requerirá de un paso previo de purificación para eliminar otros iones metálicos, particularmente los de la serie de transición. Estos iones también forman complejos coloridos con el PAR y, debido a que varios de ellos coeluyen con los lantánidos interfieren seriamente en su determinación. Otros cationes comunes como el Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , y Mg^{2+} , no provocan ninguna interferencia en estas condiciones.

Las características del método desarrollado, en comparación con otros métodos cromatográficos reportados en la literatura son las siguientes:

-El tiempo requerido para la separación de los lantánidos (aproximadamente 25 minutos), la precisión y repetibilidad del método y los límites de detección (menor a 1 ppm, excepto en los casos de coelución de picos del sistema) son similares a los reportados en los mejores casos.

-El ácido láctico, empleado como agente complejante para la elución de los solutos, es más accesible y mucho más económico que el ácido α -hidroxibutírico (HIBA) que se utiliza en la mayoría de

los otros métodos. Por el contrario, su desventaja con respecto al HIBA es la falta de selectividad para separar al par Gd-Sm.

-El reactivo derivatizante empleado (disolución de PAR) es poco específico en comparación con el Arsenazo III utilizado en algunos otros métodos. Sin embargo, se logró obtener un reactivo muy estable (aproximadamente un mes) lo cual no ha sido reportado en ningún otro caso.

V. B I B L I O G R A F I A .

- (1) Bailar, J. C., Emelús, H. J., Nyholm, R., and Trotman-Dickenson, A. F. Comprehensive Inorganic Chemistry. V 4. Lanthanides. Transition Metal Compoundus. New York, Ed. Broad.Pergamon Press (1973). P 1-50
- (2) Terrel, D. J., Dal, S., López, M. M. and Pérez, R. J. Chem. Geol. 26: 267 (1979).
- (3) Haskin, L. A. and Frey, F A. Physics and Chemistry of the Earth. 7:167 (1966).
- (4) Evans, C. H. Chemistry in Britain. September (1989). p. 880-882
- (5) Weeks, M. E. and Leicester, H. M. Discovery of the elements, 7th ed., Chemical Education Publishing Co., Easton, Pa. (1968)
- (6) Orr, P.B. ORNL-3271, Oak Ridge National Laboratory. January 21, 1962.
- (7) Coqblin, B. The Electronic Structure of Rare-Earth Metals and alloys. The magnetic Heavy RARE-earths. London, Academic Press. (1977).
- (8) Wybourne, B. G. Spectroscopic Properties of the Rare Earths. Interscience Publishers. New York (1965).65).
- (9) Templeton, D. H. and Carter, G. F. J. Phys. Chem. 58: 940 (1954)
- (10) Graffeo, A. J. & Bear, J.L. J. Inorg. Chem. 30: 1577 (1968).
- (11) Geiger, G. Ber. Bunsenges. Phys, Chem. 69: 617 (1965).
- (12) Onstott, E. L. Inorg. Chem. 2:967 (1963).
- (13) Roychowdhuri, P., Roy, N. K., Das, D. k. & Das, A. k. Talanta. 36 (12): 1183-86 (1989).
- (14) Kantipuli, C. J. & Westlan, A. D. Talanta. 35 (1): 1-13 (1988)
- (15) Ryabukhin, V. A. et. al. Zh. Anal. Khim. 45(2): 279-88

- (1990). C. A. 112:245240n.
- (16) Ishida, K.; Uchida, Y.; Ninomiya, S. & Osawa, M. Fresenius J. Anal.Chem. 336 (5): 419-22(1990). C. A. 112:228819r.
- (17) Yadvedra, K. A & Thomaskutty, P.T. Analyst. 112: 1015 (1987)
- (18) Flavelle, F. & Westland, A. Talanta. 33 (5); 445-447 (1986).
- (19) Journal of Chromatographic Science. 26: 484- (1988).
- (20) Dufek, P.; Vobecky, M.; Holik, J. & Valásek, J. Journal of Chromatography. 435: 249-252 (1988).
- (21) Cassidy, R. M. & Elchuk, S. Journal of Chromatographic Science. 18: 217-23 (1980).
- (22) Elchuk, S. & Cassidy, R. M. Analytical Chemistry 51 (9): 1434-38 (1979).
- (23) Barkley, D. J.; Blanchette, M.; Cassidy, R. M. & Elchuk, S. Anal. Chem. 58: 2222-26 (1986).
- (24) Knight, C.H.,Cassidy, R. M.,Recoskie, B. M. & Green, L. W. Anal. Chem. 56 (3):474-78 (1984)
- (25) Mazzucotelli, A.; Dadone, A.; Franche, R. & Baffi, F. Journal of Chromatography. 349: 137-142 (1985).
- (26) Takeda, K., Akiyama, M., et. al. Bull. Chem. Soc. Jpn. 59 (7): 2225-32 (1986)
- (27) Yoshida, K. & Haraguchi, H. Anal. Chem. 56: 2580-85 (1984).
- (28) Lichte, F. E.; Meier, A. L. & Crock, J. G. Anal. Chem. 59: 1150-1157 (1987).
- (29) Crock, j. G.; Lichte, F. E.; Riddle, G. O. & Beech, C. L. Talanta. 33:601-606 (1986).
- (30) Mazzucotelli, A. & Franche, R. Analyst. 105: 497-501 (1980).
- (31) Vitezlav, O., Kanova, M. & Sommer, L. Chem. Liety 83 (11): 1208-20 (1989).
- (32) Lanfer, D. F.; Pérez, C. G. & Cassir, K. M. Rev. Soc. Quim. Mex. 30 (1): 26-33 (1986).
- (33) Fengxiang, W. & Aihua, D. Lihua Jianyan Huanxue Fence. 25 (1): 35-6 (1989).

- (34) Wang, N. & Qi, P. Fenxi-Huaxue 17: (10): 960- (1989).
- (35) Gladilovich, D. B. & Kubua, V. Chem. Pap. 42 (5): 607-20 (1988).
- (36) Tao, Zongxiang; Ji, Tao; and Liu, Shulan. Lihua Jianyan Huaxue Fence. 25 (4): 213-14 (1989)
- (37) Pan, J.; Xang, P. & Xu, Z. Yejin, Fenxi 2 (3):5-8 (1989). C.A.112:245134f
- (38) Wuig, Q & Ouyang, C. Fenxi-Huaxue. 14(1): 67-9 (1986).
- (39) Corsini, Alfio; Mai-Ling Yih, Ingrid; Quantus, Fernando & Feiser, Henri. Anal. Chem. 34 (9):1090-1093 (1962).
- (40) Geary, W. J.; Nickless, G. & Pollar, F. H. Anal. Chim. Acta. 26: 575-82 (1962)962)
- (41) Iwamoto, T. Bul. Chem. Soc. Japan. 34:605 (1961).
- (42) Jezorek, J. R. & Freiser, H. Anal. Chem. 51 (3): 373-76 (1979).
- (43) Munshi, K. N. & Dey, A.K. Anal. Chem. 36 (10):2003-09 (1964). (es igual al 51)
- (44) Veda, Joichi. Nippon Kagaku Zasshi. 92 (10): 849-52 (1971). C.A. 76: 067809h
- (45) Florence, T. M. & Farrar, I. Anal. Chem. 35 (11):1613-16 (1963).
- (46) Toarweij, C. P., Heemstra, S. & Kraak, J. C. J. Chromatogr. 161: 69 (1978).
- (47) Del Rey, M. E. & Vera-Avila, L. E. J. Liq. Chromaogr., 10: 2911 (1987).
- (48) R. M. Cassidy, S. Elchuk, & P.K. Dasgupta. Anal. Chem. 59:85-90 (1987).
- (49) Dasgupta, P. K. J. Chromatogr. Sci. 27: 422-48 (1989).
- (50) Maris, F. A., Nijenhuis, M., Frei, R. W., De Jong, G. J. & Brinkmann, U. A. T. Chromatographya 22: 235-41 (1986).
- (51) Koerner, P.J. & Nieman, T. A. J. Chormatogr. 449: 217-28 (1988).
- (52) Selavka, C. M., Jiao, K. S. & Krull, I. S. Anal. Chem. 59:

- 2221-24 (1987).
- (53) Poulsen, R., Birks, K. S., Gandelman, M. S. & Birks, J. W. *Chromatographia*, 22:231-34 (1986).
- (54) Curtis, M. A. & Shahwan, G. H. *LC-GC* 11: 158-64 (1988).
- (55) Noffsinger, J. B. & Danielson, N. D. *Anal. Chem.* 59: 865 (1987).
- (56) DeAngelis, J. J., Barkley, R. M. & Sievers, R. E. *J. Chromatogr.* 411: 125-34 (1988).
- (57) *Catalog Handbook of Fine Chemicals Aldrich 1990-1991*
- (58) Del Rey, M. E. & Vera-Avila, L. E. *J. Liq. Chromatogr.* 11: (1988)
- (59) Martell, A. E. & Smith, R. M. *Critical Stability Constants. V. 3. Other Organic Ligands.* New York, Plenum Press (1977). P. 28.
- (60) Vera-Avila, L. E., Caude, M. & Rosset, R. *Analisis.* 10: 36 (1982)
- (61) Snyder, L. R. & Kirkland, J. J. *Introduction to Modern Liquid Chromatography. Second Edition.* John Wiley & Sons INC. New York (1979).
- (62) Miller, I. & Freund, J. E. *Probabilidad y Estadística Para Ingenieros. 1a. Ed.* Ed. Reverté Mexicana, S. A. México (1984).

A N E X O I

CONSTANTES DE ESTABILIDAD DE LOS COMPLEJOS
LACTATO-LANTANIDO⁵⁹

METAL	log K1	Log K2	log K3
Lu	3.27	5.88	7.78
Yb	3.23	5.82	7.58
Tm	3.19	5.71	7.43
Er	3.16	5.62	7.20
Ho	3.02	5.42	6.83
Dy	3.01	5.35	6.67
Tb	2.95	5.20	6.43
Gd	2.90	5.18	6.37
Eu	2.89	5.09	6.35
Sm	2.88	5.04	6.35
Nd	2.87	4.97	6.24
Pr	2.85	4.90	6.10
Ce	2.76	4.72	5.92
La	2.60	4.34	5.74

donde K1, K2 y K3 son las constantes de formación globales de 1
complejos ML, ML₂ y ML₃ respectivamente.

Temperatura: 25° C.

Fuerza Iónica: 0.1