

2ej.
27



**UNIVERSIDAD NACIONAL
AUTONOMA DE MEXICO**

Facultad de Estudios Superiores Cuautitlán

**APLICACION DEL NARANJA DE XILENOL
EN LA DETERMINACION ESPECTROFOTO-
METRICA DE TIERRAS RARAS**

T E S I S
Que para obtener el título de
INGENIERO QUIMICO
p r e s e n t a

ENRIQUE CELESTINO TERRAZAS ORTEGA

Director de tesis: M.C. Guadalupe Pérez Caballero



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

Indice.

	Página
1. Síntesis.	2
2. Introducción.	5
3. Las Tierras Raras.	8
3.1. Generalidades.	
3.2. Propiedades Generales.	10
3.2.1. Configuración electrónica.	
3.2.2. Valencia de los lantánidos.	12
3.2.3. Radios iónicos.	13
3.2.4. Electronegatividad.	14
3.2.5. Propiedades magnéticas.	15
3.2.6. Propiedades ópticas.	17
3.3. Aplicaciones.	18
4. Los métodos espectrofotométricos en el estudio de las Tierras Raras.	22
4.1. Aspectos Generales.	
4.2. Reactivos más utilizados.	25
4.3. El Naranja de xilenol.	29
4.3.1. Propiedades Generales.	
4.3.2. El naranja de xilenol y las Tierras Raras.	30
4.3.3. Efecto de los surfactantes sobre el naranja de xilenol. (efecto micela).	31
5. Determinación espectrofotométrica de Lantano, Praseodimio y Gadolinio con naranja de xilenol.	34
5.1. Generalidades del método.	
5.2. Condiciones experimentales.	36
5.2.1. Preparación de reactivos.	

5.2.2. Condiciones de trabajo	37
5.2.3. Selección de variables.	38
1) Longitud de onda de trabajo.	
2). Selección del pH.	40
3). Concentración del naranja de xileno.	41
4). Concentración del surfactante.	
5). Efecto del tiempo.	44
5.3. Análisis de resultados.	46
5.3.1. Reproducibilidad de resultados.	
5.3.2. Curvas de calibración.	47
5.3.3. Absortividades molares.	51
5.3.4. Sensibilidad absorciométrica.	
5.4. Determinación de la fórmula del complejo de La(III).	53
6. Proyecciones del método.	59
6.1. Estudio de interferencias.	
6.2. Aplicación del método a otros elementos del mismo grupo.	61
7. Conclusiones.	63
8. Apéndice.	66
9. Bibliografía.	78

1

SINTESIS

1. Síntesis.

Las Tierras Raras constituyen uno de los grupos más sobresalientes dentro de la Química. La gran similitud de -- sus propiedades químicas hace muy difícil su caracterización individual. Esto ha traído como consecuencia un avance demasiado lento en su estudio. A pesar de esto, las Tierras Raras son un material estratégico en la tecnología actual, siendo de gran importancia en el campo de la óptica y la industria nuclear.

Teniendo como antecedente algunos trabajos sobre Tierras Raras en la sección de Química Analítica de la F. E. S. -- Cuautitlán, en el presente trabajo se analizará un método espectrofotométrico de determinación de estos elementos.

El trabajo se divide básicamente en dos partes. En la -- primera parte se hace una breve revisión sobre las propiedades más importantes de las Tierras Raras. Al incluir esta parte se pretende, además de ubicarnos en el tema, resaltar la importancia que tiene el estudio de estos elementos. En el apéndice se incluyen algunos datos complementarios sobre propiedades generales.

En la segunda parte se comienza mencionando los métodos espectrofotométricos más importantes en el estudio de las Tierras Raras. Una vez discutidos los fundamentos más importantes, se hace el enfoque hacia un método particular. El método estudiado se incluye dentro de los métodos espectrofotométricos directos y se caracteriza por una alta sensibilidad hacia las Tierras Raras. Una de las particularidades más interesantes del método es el uso de sales cuaternarias catiónicas para aumentar la sensibilidad.

Aunque sólo aplicaremos el método a tres elementos de --

Tierras Raras, se discute la posibilidad de aplicarlo a -- otros elementos de la familia.

Los métodos espectrofotométricos, además de ser de gran utilidad en la determinación de elementos a nivel de trazas, representan un valioso instrumento en la evaluación de diversos métodos de separación.

Una de las proyecciones del método estudiado es su aplicación en la evaluación de fracciones obtenidas en la separación de Tierras Raras por intercambio iónico.

En México, la investigación sobre Tierras Raras se encuentra en una etapa inicial. Para lograr un desarrollo -- eficiente en este campo, es necesario obtener las bases -- fundamentales impulsando la investigación. El desarrollo de nuevas áreas de aplicación contribuirá para un mejor -- aprovechamiento del potencial que estos elementos ofrecen.

2

INTRODUCCION

2. Introducción.

Los elementos llamados Tierras Raras, debido a los óxidos de los cuales provienen, ocupan un lugar importante - en la tecnología moderna. Sus aplicaciones se han incrementado notablemente, a pesar de su elevado costo. Aunque estos elementos ocupan el 20 % de los elementos naturales, sólo han sido obtenidos por separado hasta finales del año de 1950. La dificultad de su separación es debida a la -- gran similitud en sus propiedades químicas. El problema de su determinación y separación se ha venido resolviendo en los últimos 20 años con la introducción de nuevas técnicas para tales fines.

Entre los métodos de separación de Tierras Raras más utilizados se encuentran el de intercambio iónico y el de extracción líquido-líquido. Este último ofrece la ventaja de poder ser utilizado para separar cantidades mayores de Tierras Raras.

Para la evaluación de un método de separación se hace -- uso de un método de análisis. Entre los más importantes se encuentran la polarografía, la activación neutrónica, la - fluorimetría, la absorción atómica y la espectrofotometría.

En forma particular, en el estudio de las Tierras Raras, los métodos espectrofotométricos han sido ampliamente aceptados por su alta sensibilidad y precisión.

Actualmente se utilizan tanto la Espectrofotometría directa como la Extracción espectrofotométrica. Con el desarrollo de nuevas técnicas y el descubrimiento de más reactivos cromogénicos, estos métodos han mejorado mucho en cuanto a sensibilidad y selectividad.

En extracción espectrofotométrica la técnica más utilizada para aumentar la selectividad es la formación de complejos de ligandos mixtos.

Por otra parte, en los métodos espectrofotométricos directos se ha incrementado el uso de surfactantes para aumentar la sensibilidad en la determinación de Tierras Raras.

En este trabajo se hace el estudio de un método espectrofotométrico directo utilizando como reactivo cromogénico el naranja de xilenol en presencia de un surfactante catiónico, para determinar Tierras Raras. Se hace un estudio sistemático de las variables involucradas, para determinar su efecto a diferentes condiciones de trabajo.

El método es aplicado a Lantano, Praseodimio y Gadolinio y se hace la proyección hacia otros elementos del mismo grupo. El método es de particular interés cuando se requiere un análisis rápido y alta sensibilidad, como en la evaluación de fracciones de una columna de intercambio iónico en la separación de Tierras Raras.

3

LAS TIERRAS RARAS

3. Las Tierras Raras.

3.1. Generalidades.

Dentro de la historia de la Química, la familia de lantanoides ó Tierras Raras ocupa un sitio especial, debido a la gran cantidad de tiempo y esfuerzo que tuvo que invertirse para poder identificar individualmente a cada uno de los elementos componentes de la familia.

La química de las Tierras Raras comienza con el aislamiento de las tierras puras (óxidos): ytria, por J. Gadolin en 1794 y ceria por H. Klaproth, J. J. Berzelius y W. Hisinger en 1803. (5).

El grupo de las Tierras Raras está constituido por quince elementos, divididos en dos subgrupos: El subgrupo del Cerio, formado por La, Ce, Pr, Nd, Sm, y el subgrupo del Iterbio, en el cual se incluyen Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb y Lu. Algunas veces se incluye al Sc y al Y como miembros de las Tierras Raras, por sus propiedades químicas similares. (4).

Aunque el término "raras" supone limitación en cuanto a disponibilidad, las Tierras Raras son muy abundantes y existen muchos yacimientos en todo el mundo. Junto con el Sc y el Y, los lantánidos ocupan el lugar número 22 en cuanto a abundancia de elementos naturales. Los lantánidos ligeros (del La al Eu), son más abundantes que los lantánidos pesados (del Gd al Lu). El Tm, que es el elemento más escaso de los lantánidos, es cuatro veces más abundante que la Plata. (5).

En los depósitos de Tierras Raras se encuentran un gran número de minerales, siendo uno de los más importantes la monazita. La monazita se encuentra generalmente en forma -

de arana oscura, pesada y de composición variable. El mineral está constituido generalmente por ortofosfatos de lantánidos y Torio. Este último puede incluso algunas veces llegar a formar el 30 % del mineral. La distribución de lantánidos, en un análisis típico, es: La, Ce, Pr y Nd forman el 90 % y el resto está constituido por Y y por los elementos más pesados. (3).

La obtención de lantánidos puros ha sido uno de los principales problemas en el desarrollo de su tecnología.

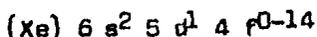
En la historia de la separación de las Tierras Raras se distinguen tres períodos. En el primero de ellos se hacía uso de algunas técnicas de fraccionamiento, entre las cuales destacan la cristalización y la precipitación fraccionada. Un método más eficiente fue desarrollado a principios de 1950 y es el de intercambio iónico. Finalmente, el método de extracción líquido-líquido ha contribuido a obtener elementos puros a mayor escala. (7).

En general, los factores de separación por intercambio iónico son mayores que los correspondientes a extracción líquido-líquido para un mismo par de elementos, sin embargo, el último método es un proceso más sencillo y rápido de operar. (7).

3.2. Propiedades Generales.

3.2.1. Configuración electrónica.

Dentro de la clasificación periódica, partiendo del Xenón, el gas noble que precede a los lantánidos, no se observa una continuidad ordenada en el llenado de orbitales. Esto es explicado por la energía misma de cada orbital. Los electrones que se van agregando tienden a ocupar los orbitales de menor energía, por esta razón, el Cesio y el Bario, elementos inmediatamente precedentes de los lantánidos, tienen configuraciones con orbitales 5d y 4f vacíos, ya que el orbital 6s tiene menor energía. Es a partir del Lantano donde la situación comienza a normalizarse, es decir, comienzan a llenarse los orbitales 5d y 4f. La configuración electrónica de los quince lantánidos puede escribirse a partir de la del Xe como



En la tabla 1 se muestran las configuraciones electrónicas de estos elementos. La configuración ideal se caracteriza por tener dos orbitales insaturados (5d y 4f) y un orbital saturado, 6s. Puesto que los orbitales ns ocupan un volumen mayor que los orbitales (n-1)d y (n-2)f, los orbitales insaturados ocupan una posición interior, lo cual da a este grupo de elementos sus propiedades tan características. Las configuraciones reales son obtenidas a partir de los espectros de emisión de los elementos. La interpretación de los espectros conduce a una configuración ligeramente diferente a la ideal. Esto se explica por el fácil intercambio de electrones entre los niveles 5d y 4f, donde las energías son muy parecidas entre sí. (5).

Tabla 1. Configuraciones electrónicas de las Tierras Raras.

Elemento	Configuración electrónica	
	ideal	real
La	$5d^1 6s^2$	$5d^1 6s^2$
Ce	$4f^1 5d^1 6s^2$	$4f^1 5d^1 6s^2$
Pr	$4f^2 5d^1 6s^2$	$4f^3 6s^2$
Nd	$4f^3 5d^1 6s^2$	$4f^4 6s^2$
Pm	$4f^4 5d^1 6s^2$	$4f^5 6s^2$
Sm	$4f^5 5d^1 6s^2$	$4f^6 6s^2$
Eu	$4f^6 5d^1 6s^2$	$4f^7 6s^2$
Gd	$4f^7 5d^1 6s^2$	$4f^7 5d^1 6s^2$
Tb	$4f^8 5d^1 6s^2$	$4f^9 6s^2$
Dy	$4f^9 5d^1 6s^2$	$4f^{10} 6s^2$
Ho	$4f^{10} 5d^1 6s^2$	$4f^{11} 6s^2$
Er	$4f^{11} 5d^1 6s^2$	$4f^{12} 6s^2$
Tm	$4f^{12} 5d^1 6s^2$	$4f^{13} 6s^2$
Yb	$4f^{13} 5d^1 6s^2$	$4f^{14} 6s^2$
Lu	$4f^{14} 5d^1 6s^2$	$4f^{14} 5d^1 6s^2$

3.2.2. Valencia de los lantánidos.

En la configuración electrónica ideal de los elementos de Tierras Raras se observa la presencia de tres electrones en los orbitales 6s y 5d, los cuales son relativamente voluminosos. Estos electrones se ven afectados por la influencia de átomos vecinos para formar enlaces químicos. Esto explica que la valencia 3+ sea la más común entre los lantánidos. En algunos lantánidos también se observan los estados R^{4+} para $R = Ce, Pr$ y Tb , y R^{2+} para $R = Sm, Eu$ e Yb . La existencia de estas valencias es consecuencia de la regla de Hund, la cual predice que los estados más estables son aquellos en los que los orbitales se encuentran vacíos, a medio llenar y completamente llenos. Así, el Ce^{4+} y el Tb^{4+} han perdido un electrón del orbital 4f para tener un orbital vacío y medio lleno respectivamente. En cambio, el Eu^{2+} y el Yb^{2+} ganan un electrón en su orbital 4f, para tenerlo medio lleno y lleno respectivamente. El Pr^{4+} y el Sm^{2+} obtienen estabilidad extra al perder y ganar, respectivamente, un electrón en su orbital 4f, con lo cual se aproximan pero no alcanzan un nivel vacío y medio lleno respectivamente. (7).

La valencia 4+ se observa frecuentemente en las combinaciones de lantánidos con elementos altamente electronegativos como el Flúor y el Oxígeno, mientras que la valencia 2+ es más común en las combinaciones con metaloides poco electronegativos como el Iodo y el Teluro. (5).

El Ce^{4+} , el Eu^{2+} y el Yb^{2+} son muy comunes y se utilizan en la industria para separar estos tres elementos de las otras Tierras Raras, por métodos relativamente baratos. (7).

3.2.3. Radios iónicos.

Los radios iónicos de las Tierras Raras muestran una -- disminución sistemática y uniforme al aumentar el número atómico. Este fenómeno, conocido como contracción lanfánida, es consecuencia del incremento en la carga nuclear, la cual no es completamente apantallada por los electrones 4f adicionales, al ir de un lanfánido al siguiente. (5).

El incremento de la carga efectiva atrae los electrones más cerca del núcleo, haciendo que el lanfánido con mayor número atómico tenga el radio menor.

La contracción de los lanfánidos también influye en la disminución de la basicidad de Lewis, yendo del Lantano al Lutecio. Esta es la base para varias técnicas de separación. (5).

Aunque la disminución del radio es uniforme, sólo hay una diferencia de un 20 % entre el radio del primero y el último de los elementos de esta serie, por lo que las dimensiones de los elementos del 5º y 6º período son sensiblemente iguales. Los radios de los iones divalentes y tervalentes difieren de sus correspondientes iones trivalentes, en aproximadamente un 10 %. (5).

Los radios iónicos de las Tierras Raras son mayores que los de los iones de los metales de transición, pero son generalmente más pequeños que los radios de los iones metálicos alcalinos y alcalinotérreos. El Na^+ y el Ca^{2+} son comparables en tamaño a los iones de Tierras Raras. Esto hace posible el intercambio con iones lanfánidos trivalentes, siendo compensada la carga electrónica por medio de aniones, adicionados ó removidos según sea el caso. (7).

3.2.4. Electronegatividad.

Los valores de electronegatividad de los lantánidos, siguiendo la escala de Pauling, se encuentran entre 1.01 y 1.14. (5). Estos valores son ligeramente superiores a los de los elementos correspondientes del 5º período, pero son inferiores que los de los elementos de transición. Debido a esto, existe una fácil expulsión de los electrones periféricos conduciendo a la formación de cationes y por lo tanto, a la formación de enlaces iónicos en las combinaciones de las Tierras Raras. (5).

Dentro de la evolución de electronegatividades, del primero al último de los lantánidos, es importante mencionar dos aspectos: Primero, el Lantano, el Gadolinio y el Lutecio se caracterizan por tener un orbital f vacío, a medio llenar y saturado, respectivamente. Esto hace que su electronegatividad sea ligeramente superior a la de sus elementos vecinos. Por otra parte, el Europio y el Iterbio son elementos que forman fácilmente iones divalentes, presentando una electronegatividad menor que los otros lantánidos de valor comparable a las del Calcio y el Estroncio (1.04 y 0.99 respectivamente). Esto explica la analogía en las propiedades químicas y cristalográficas del Iterbio con el Calcio y del Europio con el Estroncio. (5).

De manera paralela a la evolución en la electronegatividad, existe una repercusión en ciertas propiedades químicas como la disminución de la basicidad, de Lewis, de los óxidos, lo cual se manifiesta en una oxidación más lenta de los metales en aire. La hidrólisis más fácil de las sales y la tendencia más marcada a la formación de complejos, todo esto, yendo del Lantano al Lutecio. (6).

3.2.5. Propiedades magnéticas.

Los elementos de las Tierras Raras presentan propiedades magnéticas características. Los valores de sus momentos magnéticos se cuentan entre los más altos.

La magnitud del momento magnético de un átomo depende del momento del espín electrónico y del momento orbital. Cuando el momento resultante es nulo, la sustancia es diamagnética y es ligeramente repelida por un campo magnético. Si el momento resultante no es nulo la sustancia es paramagnética y es atraída por un campo magnético. (3).

En el caso de los lantánidos, al obtener el momento magnético se encuentra un proceso de acoplamiento llamado de Russel-Saunders, donde la interacción espín-orbital es mayor que la electrostática. El cálculo sólo es aplicado a orbitales insaturados y a electrones desapareados donde el momento magnético no es nulo. Por consiguiente, en el caso de las Tierras Raras, sólo interviene el orbital 4f en las propiedades magnéticas del átomo. (5).

Una diferencia fundamental entre los elementos de transición y las Tierras Raras es que en el caso de los elementos de transición, los orbitales insaturados responsables de las propiedades magnéticas son relativamente voluminosos y sufren fácilmente la influencia de átomos vecinos, lo que ocasiona que los momentos orbitales sean bloqueados por el campo de éstos. En el caso de los lantánidos, los orbitales f se encuentran más protegidos de influencias exteriores y el momento orbital forma parte importante del momento resultante. (5).

Cuando un elemento puede presentar magnetismo permanente se dice que es ferromagnético. De los lantánidos

sólo los iones trivalentes de Te, Dy, Ho, Er y Tm se convierten en ferromagnéticos a temperaturas menores que la ambiente y sólo el Gd^{3+} es ferromagnético a temperatura ambiente. La temperatura a la cual ocurre la transición de diamagnético a ferromagnético se denomina temperatura de Curie y es proporcional a el número de electrones 4f desapareados. (6).

3.2.6. Propiedades Ópticas.

Con excepción del La, el Gd y el Lu, las sales de los -lantánidos son coloridas, presentando cada elemento una coloración característica. (5).

Dentro del grupo de los lantánidos se observan dos tipos de espectros de absorción. Por una parte, los iones --trivalentes, con excepción del Ce^{3+} y el Tb^{3+} , presentan espectros de bandas de absorción muy finas y no son modificados por la naturaleza de los aniones ó agentes complejantes. En el caso del Ce^{3+} , el Tb^{3+} y los iones divalentes Sm^{2+} , Eu^{2+} e Yb^{2+} , los espectros están formados por -bandas anchas, análogos a los de los elementos de transición y son modificados por los agentes complejantes. (5).

Los espectros de absorción de bandas finas resultan de transiciones electrónicas en el interior de los orbitales 4f. Esto explica que no sean influenciados por las condiciones exteriores. Por el contrario, los espectros de bandas anchas son resultado de transiciones electrónicas entre los orbitales 4f y los 5d y se ven más afectados por las -condiciones del exterior. (5).

La influencia del medio exterior se traduce generalmente en una disminución de la diferencia de energía entre los niveles 4f y 5d. (5).

Algunos iones trivalentes de los lantánidos muestran espectros de fluorescencia cuando son irradiados por luz ultravioleta. El Dy^{3+} y el Sm^{3+} son poco fluorescentes, y el Nd^{3+} y el Pr^{3+} sólo lo son en casos excepcionales. (7).

El efecto laser también se presenta en los lantánidos, al ser excitados por un rayo de luz no monocromática de la región ultravioleta y emitir un rayo monocromático. (7).

3.3. Aplicaciones.

Las propiedades tan características de absorción y emisión de energía radiante, magnéticas, catalíticas y metálicas asociadas con los electrones en niveles de no valencia, han hecho que las Tierras Raras tengan un sinnúmero de aplicaciones en la actualidad.

El desarrollo de nuevas técnicas de separación y purificación, ha hecho que se incremente notablemente la utilización de Tierras Raras en diversos campos de la tecnología moderna.

En el campo metalúrgico, las Tierras Raras han tenido gran aplicación como componentes en aceros y en aleaciones especiales para mejorar ciertas propiedades como la resistencia a la oxidación a altas temperaturas y a la corrosión. Las cantidades de Tierras Raras adicionadas son del orden de 0.01 a 0.2 %. (7).

El acero, Hierro, Cobre, Aluminio y Magnesio usado en partes automotrices, utensilios de cocina, muebles metálicos y herramientas contienen pequeñas cantidades de Tierras Raras que mejoran sus propiedades. (6).

Las Tierras Raras son adicionadas en pequeñas cantidades en aleaciones para la fabricación de resistencias calentadoras para aumentar su tiempo de vida hasta diez veces más. (6).

La mayoría de los encendedores contienen piedras hechas a base de una aleación de Fe-Ce ó mischmetal que es una mezcla de Tierras Raras. (7).

Las Tierras Raras tienen algunas propiedades de importancia en la Industria Nuclear. Algunas de ellas son capaces de absorber neutrones y son usadas en reactores --

atómicos para controlar la velocidad de fisión. Grandes barras hechas de una aleación de acero inoxidable y Tierras Raras son insertadas en el núcleo del reactor antes de -- adicionar el combustible, después de agregar el combustible son retiradas algunas barras. Cuanto más barras son -- removidas, más grande es la magnitud de la fisión. El Gadolinio tiene la mayor sección eficaz de captura neutrónica, seguido por el Sm, el Eu y el Dy. (6).

Las Tierras Raras también encuentran uso en moderadores, como diluyentes de combustible nuclear, en materiales de recipientes para almacenar combustibles y en separadores de productos indeseables de la fisión. (6).

Algunos de los isótopos de las Tierras Raras tienen propiedades deseables en aplicaciones especiales como la construcción de baterías atómicas, como fuentes de rayos X y -- rayos gamma, como materiales radiactivos en el tratamiento de cáncer y en estudios de partículas. (6).

Entre las aplicaciones ópticas de las Tierras Raras -- podemos mencionar su uso como activadores de fósforo, pero su mayor uso es como soporte para los iones activos ópticamente. El activador más importante es el Eu^{3+} usado en la televisión a color. El color rojo emitido por el fósforo activado con Europio es cuatro veces más brillante que el producido con otros activadores. Entre los soportes -- más importantes se encuentran el La_2O_3 , el Gd_2O_3 y el -- Lu_2O_3 . (7).

El uso de activadores de Eu^{3+} y Tb^{3+} , y soportes de La y Gd en lámparas fluorescentes es limitado actualmente pero tiene un gran potencial. (7).

Otro avance reciente es el uso de propiedades laser de

algunas Tierras Raras, actualmente el laser de Nd es disponible comercialmente. (6).

La luz de arco de carbono y diversos proyectores es -- más estable y uniforme cuando contienen Tierras Raras en el núcleo de sus electrodos. (6).

En la industria vidriera es usado el CeO_2 en el pulido y decoloración del vidrio. El color del cristal de -- ventenas y vasos es producido a menudo por uno ó más de los óxidos coloridos de las Tierras Raras, disueltos en el vidrio. El La_2O_3 es adicionado a lentes de cámaras -- para reducir la aberración cromática. (6).

En general, puede decirse que el uso de las Tierras Raras está en continuo crecimiento, descubriéndose cada vez más campos de aplicación.

4

**LOS METODOS ES-
PECTROFOTOMETRICOS
EN EL ESTUDIO DE
LAS TIERRAS RARAS**

4. Los métodos espectrofotométricos en el estudio de las Tierras Raras.

4.1. Aspectos generales.

En el estudio de las Tierras Raras, el análisis espectrofotométrico ha ocupado un lugar importante por mucho tiempo y actualmente sigue siendo uno de los mejores en la determinación de estos elementos.

Los métodos espectrofotométricos aplicados a las Tierras Raras presentan dos modalidades. La Espectrofotometría directa, donde la determinación se realiza generalmente en fase acuosa, en una sola etapa. Y la Extracción Espectrofotométrica, en la cual se hace uso del método de extracción líquido-líquido y la determinación se efectúa frecuentemente en fase orgánica. (8).

Los iones de los lantánidos muestran espectros de absorción muy característicos. A excepción del La y el Lu, todos absorben en la región de 200-1000 nm., aunque sus absorptividades molares son menores de 12 lt/mol cm. (8).

En general, en la determinación de muchos metales, a nivel de trazas, los métodos espectrofotométricos han tenido gran aceptación debido a la alta sensibilidad que muestran en comparación con otros métodos. (12).

La principal desventaja en un análisis espectrofotométrico es la presencia de interferencias lo cual se debe a una baja selectividad. Sin embargo, pueden obtenerse buenos resultados utilizando algunas técnicas como el ajuste de pH, la formación de complejos, reacciones de oxidación-reducción, y sobre todo, el uso de agentes enmascarantes para hacer más selectivo el método. (9,12).

Al seleccionar un método de análisis es necesario tomar

en cuenta varios parámetros como el grado de precisión, la sensibilidad, la reproducibilidad, el tiempo requerido para efectuarlo y el costo.

El grado de precisión requerido varía con el propósito de la determinación.

En Espectrofotometría, la precisión es concerniente a la determinación de una concentración, y ésta depende de la precisión en las medidas de absorbancia.

La mayoría de las desviaciones ó errores indeterminados son causados por perturbaciones en el sistema foto-eléctrico, errores en la lectura de la escala y a una posible irreproducibilidad en la colocación de la celda de absorción.

Así, la mayoría de las desviaciones estándar son determinadas por parámetros instrumentales y ocurren generalmente a absorbancias relativamente altas. (12).

En concentraciones a nivel de trazas, la desviación relativa permisible es mayor que cuando se determinan altas concentraciones.

Para determinar la relación entre la concentración y la absorbancia, se efectúa la medición de absorbancias de una serie de soluciones, del elemento a determinar, a una longitud de onda determinada previamente, y se realiza una gráfica de absorbancia contra concentración para obtener la curva estándar ó de calibración.

Cuando existe una relación lineal entre la concentración de la sustancia a determinar y la absorbancia, se dice que se cumple la ley de Beer. Esta ley es una forma simplificada de la ley de Beer-Lambert, la cual es dada

por

$$A = \log \frac{I_0}{I} = abc$$

donde:

A = absorbancia.

I_0 = intensidad de la radiación incidente.

I = intensidad de la radiación, después de su paso por la solución de la especie absorbente.

a = absorptividad de la especie en cuestión.

b = longitud del paso de la luz, en cm.

c = concentración de la especie absorbente; cuando c es expresada en mol/lit, a se convierte en ϵ , la absorptividad molar, cuyas unidades son lit/mol cm.

La ley de Beer se refiere a la relación entre A y c, cuando b es constante (a longitud de onda constante).

Si los elementos a ser determinados espectrofotométricamente deben ser convertidos a especies absorbentes, pueden ser adicionados nuevos errores. El grado de formación de las especies coloridas depende de: la concentración del reactivo cromogénico, el pH de la solución y el tiempo de desarrollo del color. Entre otros factores, debe tomarse en cuenta la estabilidad de reactivos y productos. (12).

En muchas ocasiones, el factor limitante en un análisis espectrofotométrico es la presencia de sustancias interferentes. Existen dos tipos de interferencias: positivas y negativas. En la interferencia negativa la sustancia interferente puede reaccionar con el elemento a determinar ó puede formar un complejo más estable con el reactivo cromogénico y no absorber a la longitud de onda de trabajo. En la interferencia positiva, las sustancias interferentes forman especies absorbentes con el reactivo usado. (12).

Otro parámetro importante en Espectrofotometría es la sensibilidad absorciométrica, la cual nos da una medida del límite menor de detección del elemento. (12).

4.2. Reactivos más utilizados.

Para el análisis espectrofotométrico de las Tierras Raras han sido utilizados un gran número de reactivos cromogénicos, los cuales destacan por su alta sensibilidad y -- por formar complejos con absortividades molares del orden de 10^4 lt/mol cm. La principal desventaja de estos reactivos es su baja especificidad hacia los elementos individuales de las Tierras Raras, aunque pueden ser selectivos para un subgrupo en particular. (8).

Uno de los grupos más importantes de reactivos cromogénicos en la determinación de Tierras Raras, es el de los colorantes azo derivados del ácido cromotrópico. En especial, se han utilizado ampliamente los reactivos que contienen el grupo $-AsO_3H_2$, nombrados en forma abreviada como "arsenazos". El arsenazo III es el que muestra mayor selectividad hacia las Tierras Raras, formando complejos 1:1, generalmente en medios ácidos. (32).

El arsenazo III da reacciones coloridas con muchos elementos, mostrando mayor sensibilidad con el Th, el Zr, el U y las Tierras Raras. Generalmente es posible determinar hasta 0.01 μ g/ml del elemento estudiado. (25,32).

Otros reactivos cromogénicos pertenecientes al mismo grupo del arsenazo III, y que han sido usados para determinar Tierras Raras son el sulfonazo III y el clorofosfonazo III, siendo el primero más selectivo en la determinación del subgrupo del Cerio. (23,31).

En general, estos reactivos son utilizados en determinaciones directas y han sido de gran utilidad en la evaluación de diversos métodos de separación.

Otro grupo importante de reactivos dentro de los heterocíclicos azo, es el de los reactivos piridilazo de los cuales los más ampliamente usados en la determinación de Tierras Raras son el 1-(2-piridilazo)-2-naftol, conocido comunmente como PAN, y el 4-(2-piridilazo)-resorcinol -- (PAR). (15,26,34).

Ambos reactivos muestran baja selectividad y reaccionan con aproximadamente 40 iones metálicos. Sin embargo, las reacciones coloridas son muy sensibles. (15).

El PAR tiene la ventaja sobre el PAN de que tanto el reactivo como sus complejos son solubles en agua. (12).

Aunque el PAR ha sido utilizado para determinaciones espectrofotométricas directas, la mayor aplicación de los reactivos piridilazo se encuentra en la extracción espectrofotométrica donde se ha hecho uso de varias técnicas para aumentar la selectividad hacia las Tierras Raras. (26,27).

En el caso del PAN, se han utilizado un gran número de solventes orgánicos para la extracción de sus complejos formados con iones de lantánidos. Tanto la elección del solvente como un riguroso control del pH de la solución, mejoran notablemente la selectividad del método -- hacia algún elemento en particular. (28,34,35).

La determinación de Tierras Raras con PAR generalmente se realiza en solución acuosa, aunque recientemente se han desarrollado algunas técnicas como la formación de complejos con ligandos mixtos, los cuales son extraídos por algún solvente orgánico. Krishna y Satyanarayana reportan la formación de complejos de iones -- trivalentes de lantánidos y PAR teniendo como ligandos

a la antipirina y iones perclorato. El complejo es extraí-
do en nitrobenceno y tiene una relación molar de metal:PAR:
antipirina:perclorato, igual a 1:1:1:1. (26,27).

La formación de complejos de ligandos mixtos hace más -
selectivo el método, aunque no totalmente, ya que existen
algunos elementos interferentes que también forman comple-
jos extraíbles. (26).

La selectividad también puede incrementarse con el uso
de agentes enmascarantes, cuidadosamente seleccionados, ó
realizando una re-extracción. (35).

Los reactivos cromogénicos que contienen grupos ácidos
iminodiacéticos, han sobresalido por su alta sensibilidad
en la determinación espectrofotométrica de las Tierras -
Raras. Entre éstos, los más utilizados son el naranja de
xilenol y el azul de metiltimol. (18,21,38,43).

Ambos reactivos se han considerado como los indicado-
res más importantes en complejometría, ya que muestran --
una alta sensibilidad para un gran número de metales, in-
cluyendo las Tierras Raras. (40).

El naranja de xilenol ha sido utilizado para la deter-
minación de la totalidad de los lantánidos, generalmente
en medios ácidos, donde la relación metal:ligando repor-
tada es de 1:1. (22,33).

Tanto el naranja de xilenol como el azul de metiltimol
son usados para determinaciones directas en solución acu-
osa y debido a su sencillez y alta sensibilidad, han sido -
muy utilizados en la evaluación de fracciones en columnas
de intercambio iónico en la separación de Tierras Raras.

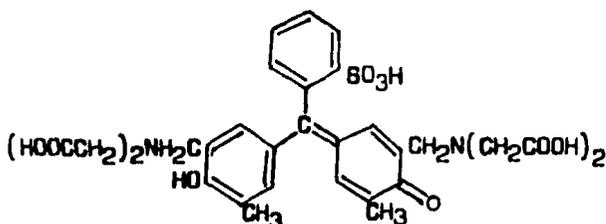
Otro de los grupos de reactivos usados en los últimos
años es el de los derivados antraquinónicos, entre los -

cuales podemos mencionar a la alizarina S, usada en determinaciones directas, y a la quinalizarina, la cual forma complejos ternarios con algún lanfánido y ácido benzoico, los cuales son extraídos por algún solvente orgánico. (8).

Como vemos, la cantidad de reactivos para la determinación espectrofotométrica de Tierras Raras es muy grande y con la síntesis de algunos otros, más selectivos, así como el mejoramiento de algunas técnicas auxiliares como la extracción espectrofotométrica y el uso de ligandos mixtos, ha hecho que actualmente los métodos espectrofotométricos tengan mayor demanda por su rapidez y bajo costo en la determinación de Tierras Raras. (8).

4.3. El Naranja de Xilenol.

4.3.1. Propiedades Generales.

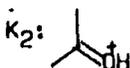
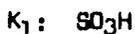


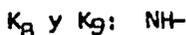
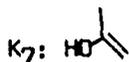
El reactivo 3',3'' -Bis bis(carboximetil)amino metil - 5',5'' -dimetilfenolsulfon(e)-ftaleína, conocido comunmente como naranja de xilenol, ó su sal de sodio, fue propuesto inicialmente como indicador metálico en valoraciones con EDTA. (30).

El naranja de xilenol es soluble en agua, presentando un color amarillo a pH menor de 6 y rojo-violeta a pH superior a 7. (12).

La solución acuosa de naranja de xilenol se descompone lentamente, por lo cual se recomienda prepararlo en HCl 0.01 N y agregar una pequeña cantidad de HgI₂. (33).

Los valores de sus constantes de disociación no están perfectamente definidos y esto es debido al grado de pureza del reactivo usado. Sin embargo, los valores obtenidos por Rehak y Korb han sido confirmados por Otomo. (12). -- Estos valores son: pK₁ = -1.74, pK₂ = -1.09, pK₃ = 0.76, pK₄ = 1.15, pK₅ = 2.58, pK₆ = 3.23, pK₇ = 6.48, pK₈ = 10.46 y pK₉ = 12.28. Estas constantes se refieren a los siguientes grupos





El naranja de xilenol forma complejos fuertemente coloridos con muchos iones metálicos en un intervalo de pH de 0 a 6. El Pd(II) reacciona en ácido perclórico 1.5 M; el Zr, el Hf, el Bi, el Ni y el Fe(III) reaccionan en soluciones ligeramente ácidas (aprox. 0.1 N). Estos iones pueden ser determinados selectivamente con el uso de agentes enmascarantes. El naranja de xilenol también es usado para determinar Tierras Raras, Sc y Al. (12).

4.3.2. El Naranja de Xilenol y las Tierras Raras.

Desde hace más de 20 años, el naranja de xilenol ha estado presente en el estudio de las Tierras Raras, primero como indicador en valoraciones complejométricas y posteriormente como reactivo colorimétrico. (30).

Las primeras determinaciones espectrofotométricas con naranja de xilenol se realizaron en soluciones ligeramente ácidas, determinándose las absorbancias a una longitud de onda de 578 nm. (21,24,33).

El pH donde la diferencia de absorbancias entre el reactivo y el complejo formado es máxima, es de 6.1. (24).

Los valores de absorptividades molares reportados son -- del orden de 4×10^5 lt/mol cm., cumpliéndose la ley de Beer en un intervalo de concentraciones de 0.8-4 ppm. (24).

En estudios particulares realizados sobre estos complejos, se determinó que la relación metal:ligando es de 1:1, con logaritmos de las constantes de formación entre 4.5 y 5.4. (21).

Los complejos de lantánidos con naranja de xilenol a

pH igual a 6, sólo son estables durante aproximadamente 1 hora a una concentración de 3.2 ppm. (24).

Una nueva técnica fué propuesta en 1965 por Svoboda y Chromý, quienes en base a estudios anteriores, realizaron algunas investigaciones sobre el efecto de sales cuaternarias de cadena larga en las determinaciones con naranja de xilenol. (37,38).

En la determinación de lantánidos, se observó que la presencia de surfactantes catiónicos aumenta considerablemente la sensibilidad y además se hace posible la determinación en medio básico. (37).

4.3.3. Efecto de los surfactantes sobre el naranja de xilenol. (efecto micela).

Las soluciones alcalinas, fuertemente coloridas, de naranja de xilenol, son decoloradas por la presencia de sales cuaternarias de cadena larga, debido a la formación de micelas. (37).

Se ha encontrado que el cambio de color es mayor cuando la carga de las micelas del surfactante es opuesta a la de los iones del indicador. De acuerdo a lo anterior, el efecto más marcado ocurre en la interacción de un indicador con varios puntos de carga y una micela cargada opuestamente. (10,37).

El fenómeno ha sido explicado por la adsorción preferencial de la forma disociada del indicador sobre las micelas del surfactante, con el consecuente desplazamiento del equilibrio ácido-base hacia esta forma más estable.

En general, la adición de pequeñas cantidades de sales como el bromuro de cetilpiridinio ó el bromuro de -

trimetilcetil amonio, a soluciones de naranja de xilenol a pH 10-11, causa un marcado cambio de color, correspondiente a un desplazamiento de aproximadamente 4 unidades de pH hacia la región ácida. En estas condiciones, la -- adición de algunos cationes hace que se formen complejos intensamente coloridos. (37).

Un efecto paralelo de la adición de surfactantes es un desplazamiento batocrómico, es decir, hacia longitudes de onda mayores, del espectro de absorción del reactivo. Este desplazamiento es causado por la interacción de fuer-- zas electrostáticas de corto alcance en la superficie de la doble capa micelar. (37,38,40).

Para la determinación de Tierras Raras con naranja de xilenol, se han utilizado varios surfactantes, entre los que destacan el bromuro de cetilpiridinio, el bromuro de etiltriocetil amonio, el bromuro de poli-(1-dodecil-4-vinilpiridinio) y el bromuro de hexadecilpiridinio. (38,40,41).

Debemos mencionar que las sales cuaternarias de cadena corta, como el bromuro de tetrametil amonio, no afectan -- las propiedades de absorción del naranja de xilenol. (37).

Al utilizar surfactantes, la sensibilidad de la deter-- minación de lantánidos aumenta considerablemente, llegando a ser hasta 5 veces mayor. Los complejos con Tierras - Raras tienen absorptividades molares del orden de 10^5 lt/mol cm. (40,42).

5 || DETERMINACION ESPECTRO- FOTOMETRICA DE LANTANO, PRASEODIMIO Y GADOLINIO

5. Determinación espectrofotométrica de Lantano, Praseodimio y Gadolinio con Naranja de Xilenol.

5.1. Generalidades del método.

De entre los métodos espectrofotométricos de determinación de Tierras Raras, el que utiliza el naranja de xilenol en presencia de un surfactante, es uno de los que muestran mayor sensibilidad hacia estos elementos. Aunque es poco selectivo, puede ser de gran utilidad manteniendo un control adecuado de las variables experimentales.

Se han reportado un gran número de métodos, tanto complejométricos como espectrofotométricos, para determinar lantánidos, pero generalmente sólo son útiles para concentraciones mayores de 1 ppm. (8).

El naranja de xilenol ha sido utilizado con surfactantes como el bromuro de cetilpiridinio para determinar lantánidos hasta el nivel de 0.08 a 0.8 ppm. (38,40).

Las soluciones alcalinas de naranja de xilenol muestran un espectro de absorción característico, con un máximo a 580 nm. Al agregar el surfactante, el máximo disminuye considerablemente mientras un segundo máximo de absorción aparece a 440 nm. Visualmente, esto representa un cambio en la coloración, originalmente de color rojo púrpura, a un rosa pálido, de la solución. Este espectro es casi idéntico al espectro del naranja de xilenol en medio ácido, en ausencia de surfactante, excepto por un desplazamiento batocrómico del máximo de absorción desde 580 nm. hasta aproximadamente 590 nm. (37).

El cambio del espectro de absorción del naranja de xilenol ocurre gradualmente, dependiendo de la cantidad de surfactante agregada. (37).

La adición de pequeñas cantidades de algún lantánido a esta solución decolorada, da como resultado la formación de un complejo de color azul intenso, con un máximo de absorción muy pronunciado, en un intervalo de longitud de onda de 600 a 618 nm. (40).

Los valores de absorptividades molares reportados para -- los lantánidos varían desde 92 000 lt/mol cm. para el Lantano, hasta 170 000 lt/mol cm. para el Cerio. (40).

Los complejos son altamente estables cuando se usa un -- gran exceso de surfactante. (40).

Como el desarrollo del color no es inmediato, la máxima absorbancia se obtiene una hora después de mezclar los -- reactivos.

5.2. Condiciones experimentales.

5.2.1. Preparación de reactivos.

Las soluciones de reactivos se prepararon de acuerdo a técnicas establecidas en la literatura, de la siguiente forma:

Naranja de xilanol. Se preparó una solución acuosa de concentración 1×10^{-3} M, disolviendo la cantidad calculada de la sal tetrasódica del reactivo, marca Merck, en agua desionizada. Para probar la pureza del reactivo, se trazó su espectro en medio básico, obteniéndose una reproducción idéntica del reportado. La solución se preparó diariamente para evitar interferencias por su descomposición.

Bromuro de trimetilcetil amonio. Se disolvió la cantidad apropiada del reactivo en una solución acuosa de metanol al 20 % v/v, para obtener una solución 1×10^{-2} M. La solución obtenida se valoró por un método argentométrico, para comprobar la concentración.

Lantano (III). A partir de la sal de nitrato de Lantano, $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$, se preparó una solución 3.99×10^{-4} M, en agua desionizada. La solución se valoró por un método complejométrico con EDTA, usando como indicador naranja de xilanol, a pH igual a 5.5. Las soluciones de trabajo se prepararon por diluciones de esta solución estándar.

Praseodimio (III) y Gadolinio (III). Las soluciones de estos lantánidos se prepararon a partir de sus óxidos. Estos se disolvieron en una pequeña cantidad de ácido clorhídrico concentrado, el cual se fue neutralizando hasta un pH aproximadamente igual a 5, con el fin de evitar la hidrólisis de estos elementos. La solución neutralizada se aforó con agua desionizada y se hicieron las diluciones

necesarias para obtener la concentración requerida. Estas soluciones se estandarizaron de la misma forma que la de Lantano.

Solución buffer. Para imponer el pH, se preparó una solución de tetraborato de sodio, de concentración 0.1 M, en agua desionizada. Los ajustes de pH se hicieron con HCl y NaOH 0.1 M.

Los reactivos utilizados fueron de grado analítico y -- las soluciones fueron preparadas continuamente, con el fin de evitar problemas por descomposición ó posible contaminación al permanecer guardadas por mucho tiempo.

5.2.2. Condiciones de trabajo.

Como primera medida, al trabajar en un método espectrofotométrico debe tenerse un cuidado especial en la limpieza del material que se va a utilizar. Sobre todo cuando se manejan concentraciones al nivel de trazas.

Para efectuar lo anterior, todo el material de vidrio -- se limpió cuidadosamente con una mezcla 1:1 de ácido sulfúrico y ácido nítrico concentrados, siguiendo la recomendación de Sandell. (12).

Las absorbancias fueron medidas en un espectrofotómetro Beckman modelo 25, de doble haz. Se utilizaron celdas de -- cuarzo de 10 mm de longitud de paso óptico.

El pH de la solución buffer se calibró en un milivoltímetro Corning modelo 12 Research.

Para aforo de soluciones y limpieza de material, se utilizó invariablemente agua desionizada, con el fin de evi-- tar interferencias por contaminación.

5.2.3. Selección de variables.

En la siguiente sección se hará un estudio sobre las variables que intervienen en el método, con el objetivo de determinar su efecto a diversas condiciones y así poder hacer su optimización.

1). Longitud de onda de trabajo.

Se trazó el espectro de absorción del naranja de xileno a pH 10.5, resultando un máximo a 580 nm, lo cual está de acuerdo con el reportado. (37).

En presencia de bromuro de trimetilcetil amonio, el máximo disminuye notablemente, teniendo un desplazamiento batocrómico hasta 591 nm. Además, aparece un segundo máximo, de menor magnitud, a 440 nm.

La adición de un ión lantánido a esta solución, hace que se forme un complejo de color azul intenso. (40).

El complejo de La(III) muestra un máximo de absorción a una longitud de onda de 612 nm, mientras que el Pr(III) y el Gd(III) lo tienen a 613 nm.

Después de confirmar plenamente la longitud de onda de los máximos de absorción, se trazaron los espectros de cada complejo y se determinaron las diferencias de absorbancia entre los complejos y el reactivo, a diferentes longitudes de onda.

Aunque la diferencia mayor de absorbancia, en los tres casos, se presenta a aproximadamente 615 nm, el estudio de el método se realizará a la longitud de onda de los máximos, ya que la diferencia no es muy grande. Por otra parte, se disminuye la probabilidad de error, la cual es mayor -- cuando se trabaja en una zona donde la pendiente cambia muy rápidamente.

2). Selección del pH.

Se prepararon una serie de soluciones buffer, para cubrir un intervalo de pH de 6 a 10. Para determinar la influencia de esta variable en la absorbancia del complejo, se realizó el siguiente procedimiento: Teniendo como constantes la concentración del naranja de xilenol, 3×10^{-5} M, la concentración del surfactante, 2×10^{-3} M, y la concentración del lantánido, 2.5×10^{-6} M, se prepararon varias muestras. A cada muestra, con su respectivo blanco, se le agregó 1 ml de solución buffer, de diferente pH, para cubrir el intervalo mencionado.

En promedio, para los tres iones estudiados, los resultados fueron los siguientes:

pH	A ($\lambda = 612$ nm)
6.0	0.245
7.0	0.352
7.5	0.355
8.0	0.362
8.5	0.379
9.0	0.361
10.0	0.344

Como puede observarse, en el intervalo de pH de 7 a 10 la diferencia de absorbancias es pequeña, siendo la máxima de apenas un 10 %. Esto es de gran importancia para el método, ya que proporciona mayor flexibilidad en la parte experimental.

Como pH óptimo se eligió 8.5, ya que es donde se encontró la mayor absorbancia.

En trabajos reportados, el intervalo de pH de trabajo es variable según el surfactante usado, aunque la mayoría de las veces se encuentra entre 7.5 y 9.

3). Concentración del naranja de xilenol.

Para determinar la influencia de la concentración del naranja de xilenol, se prepararon varias soluciones a pH 8.5, manteniendo constantes la concentración del surfac--tante y el ión metálico. La concentración del naranja de xilenol se fue variando para cubrir un intervalo de con--centraciones desde 6×10^{-6} M hasta 12×10^{-5} M.

La absorbancia de las soluciones se midió a 612 nm, obteniéndose los resultados mostrados en la fig. 5.2.

Se puede observar, que a partir de una concentración de naranja de xilenol de aproximadamente 3×10^{-5} M, la absorbancia permanece prácticamente constante, por lo cual no es necesario utilizar concentraciones mayores.

El orden de concentración seleccionado está de acuerdo con el utilizado por muchos investigadores. (29,38).

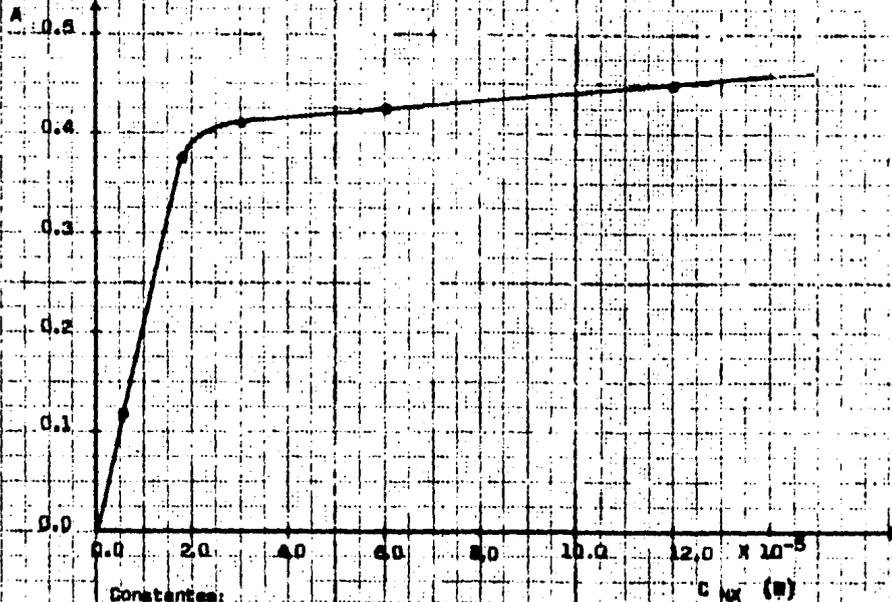
4). Concentración del surfactante.

En el método espectrofotométrico en estudio, el surfac--tante tiene gran importancia, ya que aumenta hasta 4 veces más la sensibilidad en la determinación.

Para observar la influencia de la concentración del --surfactante se preparó una serie de soluciones en las cua--les la variable fue la cantidad de bromuro de trimetilce--til amonio. El intervalo de concentraciones estudiado fue de 3×10^{-5} M a 6×10^{-4} M. La absorbancia fue medida a --612 nm. Los resultados mostrados en la fig. 5.3 indican --que a partir de una concentración de aproximadamente -- 2×10^{-4} M, la absorbancia es prácticamente constante.

La utilización de un exceso de surfactante en algunos --trabajos reportados, parece tener como objetivo el estabi--lizar el complejo y hacer más cuantitativa la reacción.

Fig. 5.2. Influencia de la concentración de naranjo de milera



Constantes:

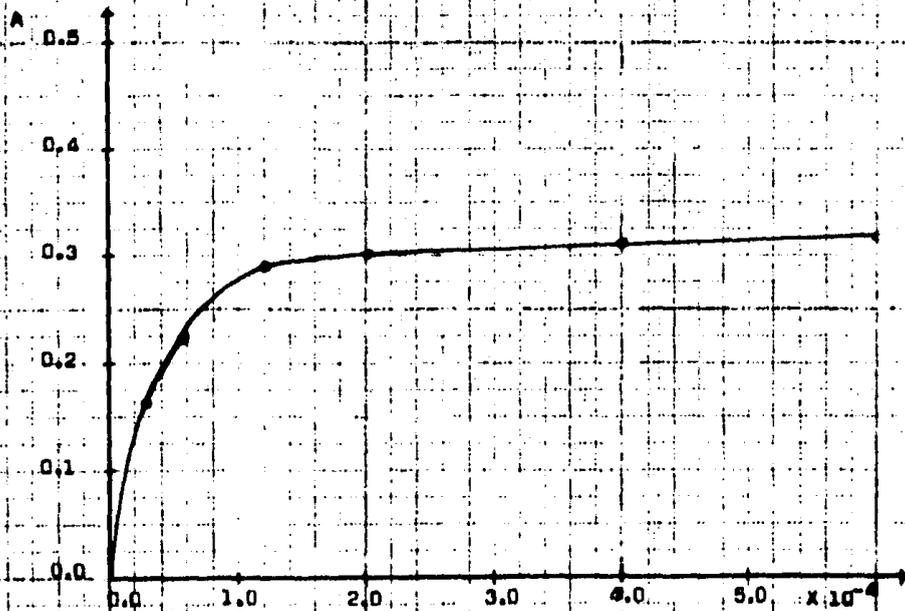
$$C_{1,3} = 2.28 \times 10^{-6} \text{ W}$$

$$C_{2,4} = 1.00 \times 10^{-3} \text{ W}$$

$$m = 0.5$$

$$\lambda = 632 \text{ nm}$$

Fig. 5.3. Influencia de la concentración de bromuro de trimetil-
etil amonio



Constantes:

$$C_{\text{Ca}^{2+}} = 2.45 \times 10^{-6} \text{ M.}$$

$$C_{\text{NH}_4^+} = 3.00 \times 10^{-5} \text{ M.}$$

$$D_{\text{M}} = 8.5$$

$$\lambda = 612 \text{ nm.}$$

C_{BTCA} (g)

5). Efecto del tiempo.

En el estudio de esta variable se contemplaron dos aspectos: el tiempo de desarrollo del color y el tiempo de estabilidad del complejo.

Nos referiremos al tiempo de desarrollo del color como aquél donde la absorbancia del complejo es máxima. Para determinar lo anterior, se preparó una muestra estándar para formar el complejo del lantánido con naranja de xilenol, y se midió su absorbancia a diferentes tiempos. Los resultados mostrados en la fig. 5.4. indican que la máxima absorbancia se obtiene 1 hora después de mezclar los reactivos.

En lo que se refiere a la estabilidad del complejo formado, se hicieron las siguientes observaciones: Cuando se utiliza un exceso de surfactante, aproximadamente 16 veces más que naranja de xilenol, la máxima absorbancia se obtiene 1 hora después de preparar la solución y se mantiene -- prácticamente constante incluso 48 horas después. En cambio, cuando se usa un exceso de aproximadamente 6 veces más, respecto al naranja de xilenol, la máxima absorbancia se obtiene a la 1/2 hora y posteriormente disminuye notablemente.

Lo anterior demuestra, que además de aumentar la sensibilidad del método, el surfactante tiene como función -- estabilizar el complejo, evitando su descomposición.

En pruebas posteriores, siempre se utilizó un exceso de surfactante y las absorbancias fueron medidas 1 hora después de preparar las muestras.

Fig. 5.4. Efecto del tiempo.



Constantes:

Curve 1		Curve 2	
$C_{Mx} = 3 \times 10^{-5} \text{ M}$			
$C_{Ox} = 2 \times 10^{-3} \text{ M}$	$C_{Ox} = 2 \times 10^{-3} \text{ M}$	$C_{Ox} = 2 \times 10^{-4} \text{ M}$	$C_{Ox} = 2 \times 10^{-4} \text{ M}$
$C_{S_2} = 2.5 \times 10^{-6} \text{ M}$			
$\text{pH} = 8.5$	$\text{pH} = 8.5$	$\text{pH} = 8.5$	$\text{pH} = 8.5$
$l = 6.2 \text{ cm}$			

5.3. Análisis de resultados.

Una vez seleccionadas las variables más importantes en el método, y teniendo un control adecuado de las mismas, se procedió a la determinación de los lantánidos. Los resultados obtenidos se discuten en la siguiente sección.

5.3.1. Reproducibilidad de resultados.

Como una medida de la reproducibilidad, utilizaremos el coeficiente de variación (V), el cual es una medida de la variación relativa.

Para una concentración de La(III) igual a 2.55×10^{-6} M, tenemos los siguientes datos de absorbancia del complejo:

$$A_1 = 0.417$$

$$A_2 = 0.414$$

$$A_3 = 0.420$$

$$\text{con: } \bar{X} = 0.417, \quad S = 0.003 \quad \text{y} \quad S^2 = 6 \times 10^{-6}$$

donde: \bar{X} = media.

S = desviación estándar.

S^2 = varianza.

Por lo tanto, el coeficiente de variación:

$$V = \frac{100 S}{\bar{X}} = \frac{100 (0.003)}{0.417} = 0.72 \%$$

Lo anterior demuestra que existe una buena reproducibilidad del método.

5.3.2. Curvas de calibración.

Se obtuvieron las curvas de calibración de los tres elementos estudiados. En todos los casos el pH de la solución fue de 8.5, la concentración de naranja de xileno de 3×10^{-5} M y la concentración del bromuro de trimetilacetil amonio de 2×10^{-3} M. Las absorbancias fueron medidas 1 hora después de preparar las soluciones, a la longitud de onda del máximo de absorción.

Se cubrió un intervalo de concentración del ión metálico desde 5×10^{-7} M hasta 6×10^{-6} M.

La ley de Beer se cumple hasta aproximadamente una concentración de 5.4×10^{-6} M. Mientras que algunos autores reportan un dominio de concentraciones de 0.08 a 0.8 ppm, en el presente trabajo el método se aplicó en el intervalo de 0.2 a 2 ppm.

El ajuste de los datos experimentales se hizo por el método de mínimos cuadrados. En los tres casos se obtuvo un coeficiente de correlación mayor de 99 %.

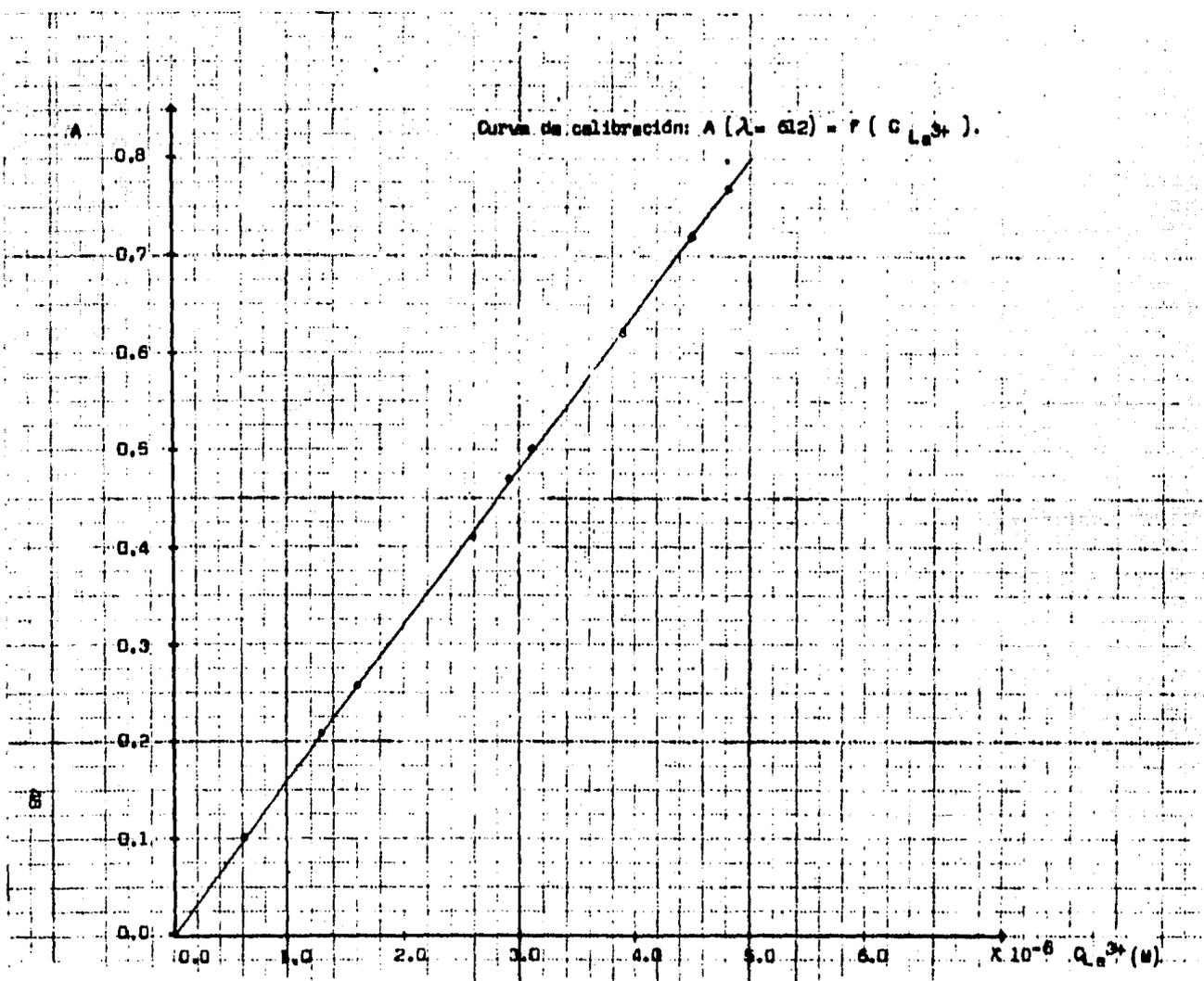
Las ecuaciones resultantes son:

$$\text{La (III)} \quad A = 4.2 \times 10^{-3} + 1.59 \times 10^5 C_{\text{La}^{3+}}$$

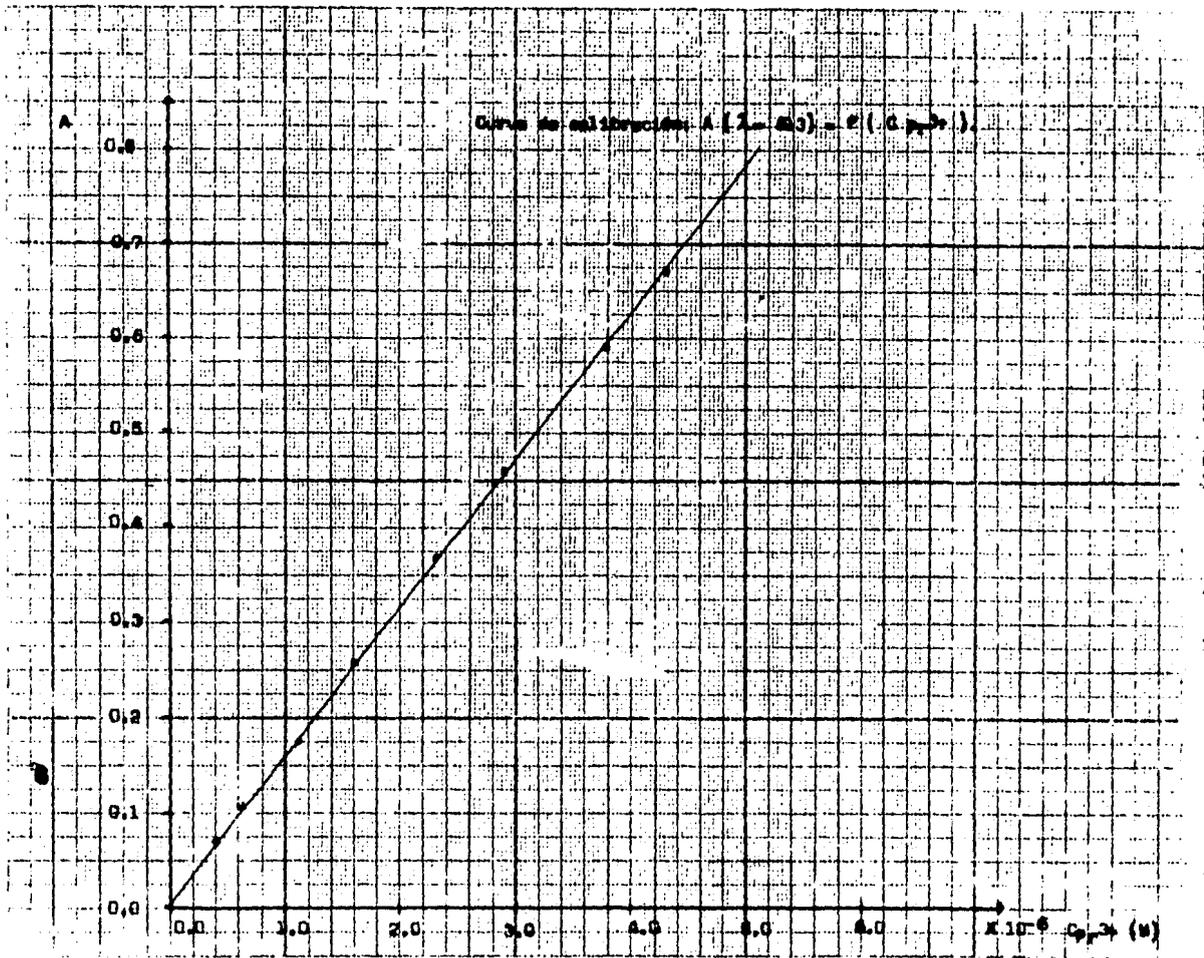
$$\text{Pr (III)} \quad A = 1.2 \times 10^{-2} + 1.53 \times 10^5 C_{\text{Pr}^{3+}}$$

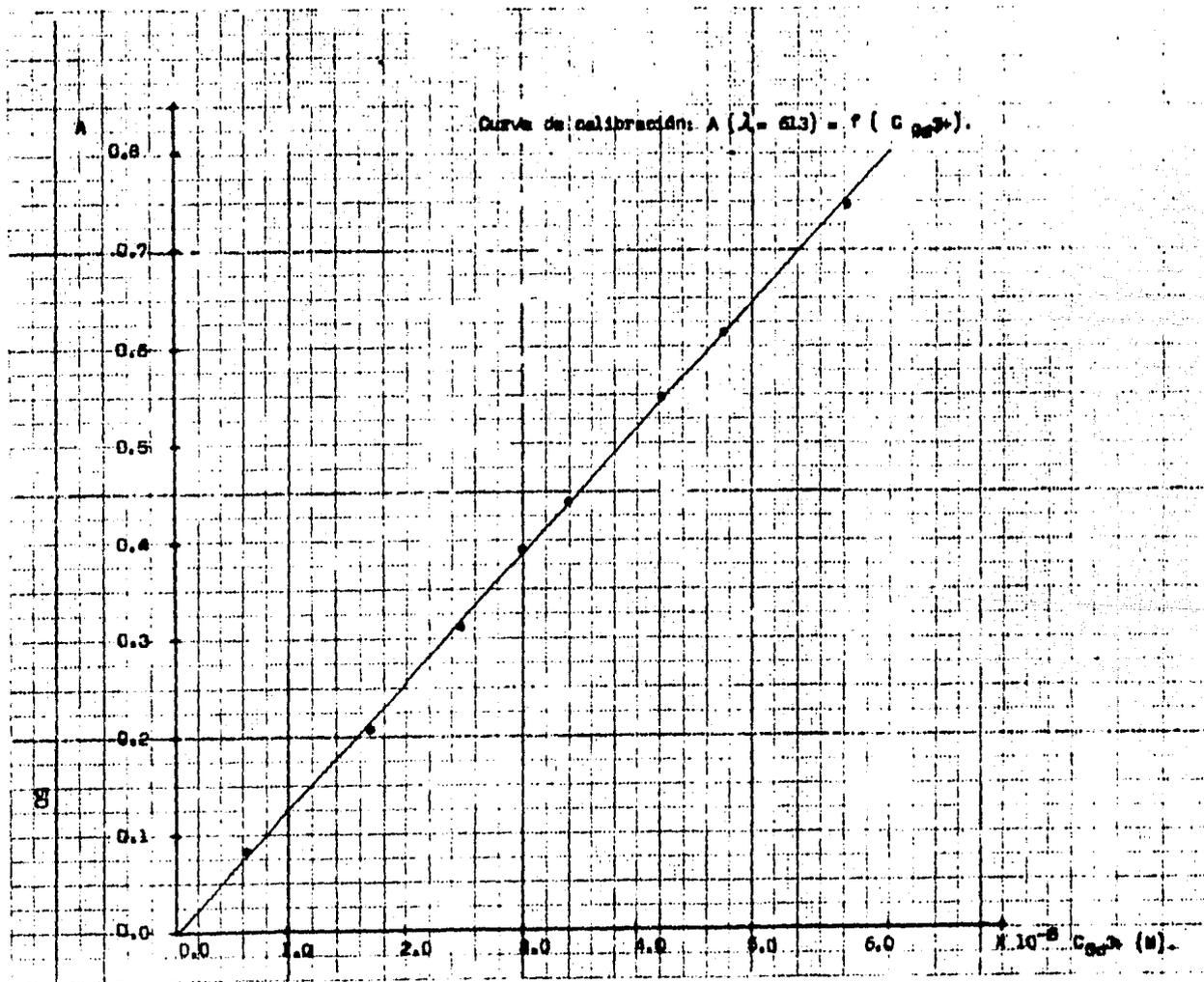
$$\text{Gd (III)} \quad A = -2.1 \times 10^{-2} + 1.35 \times 10^5 C_{\text{Gd}^{3+}}$$

Para determinar la concentración de una muestra, conociendo su absorbancia, es más preciso utilizar la ecuación que hacerlo gráficamente.



TESIS CON FALLA DE ORIGEN





5.3.3. Absortividades molares.

De acuerdo a la ley de Beer, la relación entre absorbancia y concentración está dada por:

$$A^{\lambda} = \epsilon bC \quad (C \text{ es dada en mol/lit}).$$

Cuando b es igual a 1, la pendiente de la línea recta $A = f(C)$ es directamente la absortividad molar ó coeficiente de extinción molar.

De acuerdo a ésto, a las condiciones dadas, tenemos -- las absortividades molares de La, Pr y Gd.

$$\text{La (III)} \quad \epsilon = 1.59 \times 10^5 \text{ lt/mol cm.}$$

$$\text{Pr (III)} \quad \epsilon = 1.53 \times 10^5 \text{ lt/mol cm.}$$

$$\text{Gd (III)} \quad \epsilon = 1.35 \times 10^5 \text{ lt/mol cm.}$$

Estos valores nos dan una medida relativa de la sensibilidad del método, al compararlo con otros.

En los elementos estudiados se observa una tendencia a la disminución, en cuanto a magnitud, de las absortividades molares al aumentar el número atómico.

5.3.4. Sensibilidad absorciométrica.

La sensibilidad absorciométrica, definida por Sandell, nos indica la concentración mínima que puede ser detectada, para una sustancia. (12).

La concentración mínima detectable está dada por:

$$C_m = \frac{\Delta A}{ab}$$

donde:

C_m = concentración mínima.

ΔA = diferencia mínima en absorbancias del blanco y la muestra a valores bajos de A .

a = pendiente de la curva $A = f(C)$.

b = longitud de paso óptico.

Con los datos obtenidos, para un número limitado de medidas de absorbancia, tenemos:

$$\Delta A = 0.0379$$

(los cálculos más detallados se dan en el apéndice).

Para la diferencia mínima de absorbancia tenemos:

Elemento	C_m
La(III)	$2.3 \times 10^{-7} M.$
Pr(III)	$2.4 \times 10^{-7} M.$
Gd(III)	$3.0 \times 10^{-7} M.$

Generalmente se considere como concentración mínima - deseable un valor de aproximadamente $10 \times C_m$.

Algunas veces es conveniente expresar la sensibilidad por medio de un índice de sensibilidad, \mathcal{Y} . Este índice es definido como el número de microgramos de un elemento, en forma de especie absorbente, en una columna de solución de 1 cm^2 de - sección transversal dando una absorbancia de 0.001 a la longitud de onda de trabajo. Para un elemento dado:

$$\mathcal{Y} = \frac{n(p.a.)}{\epsilon}$$

donde: n = número de átomos del elemento en la molécula de la especie absorbente.

p.a. = peso atómico del elemento.

En nuestro caso, para los elementos estudiados, se tiene:

Elemento	$\mathcal{Y} (\mu\text{g}/\text{cm}^2)$
La(III)	0.0008
Pr(III)	0.0009
Gd(III)	0.0012

Estos valores nos sirven como parámetro comparativo de la sensibilidad. (12).

5.4. Determinación de la fórmula del complejo de La(III).

En numerosos trabajos se han reportado las fórmulas de los complejos de Tierras Raras con naranja de xilenol. Cuando no se utiliza surfactante, la relación lantánido:naranja de xilenol es generalmente 1:1 en medios ligeramente ácidos. (22,33).

Cuando se utiliza algún surfactante, la relación metal:ligando es variable, dependiendo del surfactante utilizado y del pH de la solución. Por ejemplo, en la determinación de Lantano con naranja de xilenol, en presencia de bromuro de cetilpiridinio, la relación La:NX es 1:2 a pH 7.5, mientras que a pH 5 la relación es 1:3. (19,38).

Para el caso que estamos estudiando, usando como surfactante el bromuro de trimetilcetil amonio, no hay datos reportados.

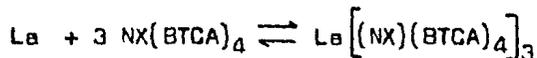
Se determinó la composición del complejo de Lantano:naranja de xilenol, en presencia de bromuro de trimetilcetil amonio, por los métodos de variaciones continuas y relaciones molares. Los resultados se muestran en las figs. 5.5 y 5.6. (en el apéndice se dan más detalles sobre estos métodos).

Ambos métodos indican que la relación Lantano:naranja de xilenol es 1:3 a pH 8.5. Entonces, la fórmula del complejo puede ser expresada como $La[(NX)(BTCA)_n]_3$, donde BTCA representa las moléculas de bromuro de trimetilcetil amonio asociadas.

El valor de n se determinó por medio de una titulación espectrofotométrica del sistema $La(NX)_3$ con una solución de bromuro de trimetilcetil amonio. De la gráfica obtenida, en la fig. 5.7, puede obtenerse el valor de $n = 4$, por lo

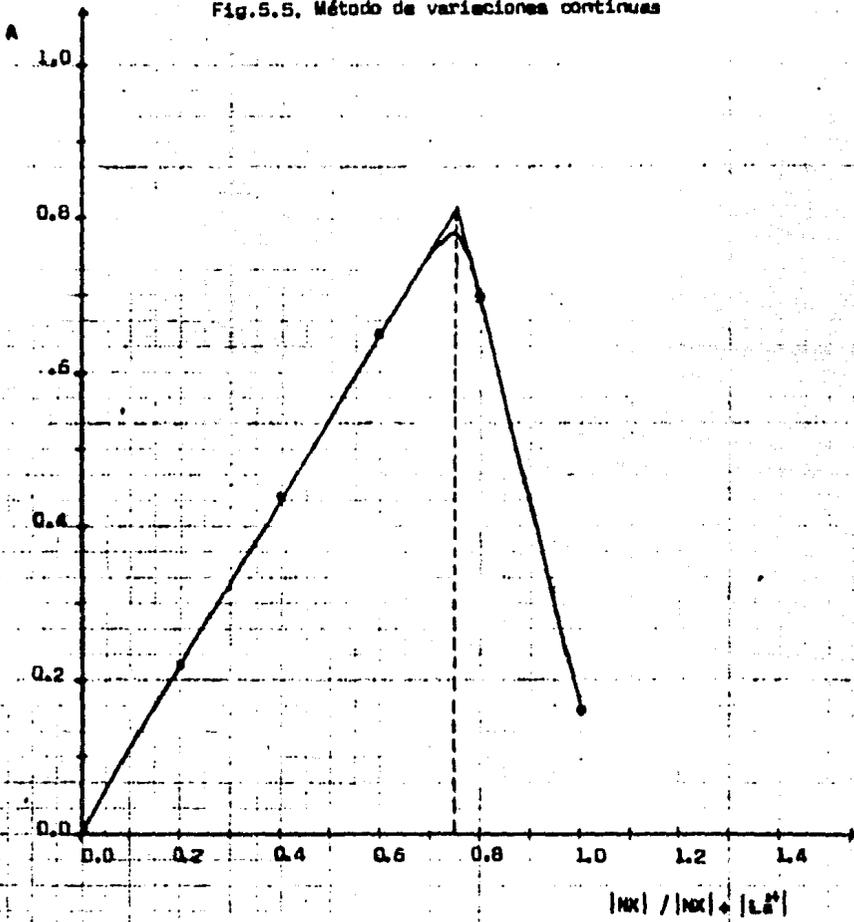
tanto, la fórmula total del complejo puede escribirse como $\text{La}[(\text{NX})(\text{BTCA})_4]_3$. (en el apéndice se dan más detalles).

La formación del complejo puede ser expresada por la siguiente ecuación (omitiendo cargas):



Probablemente, debido a su comportamiento tan similar, - los complejos de los otros lantánidos tengan la misma composición.

Fig.5.5. Método de variaciones continuas



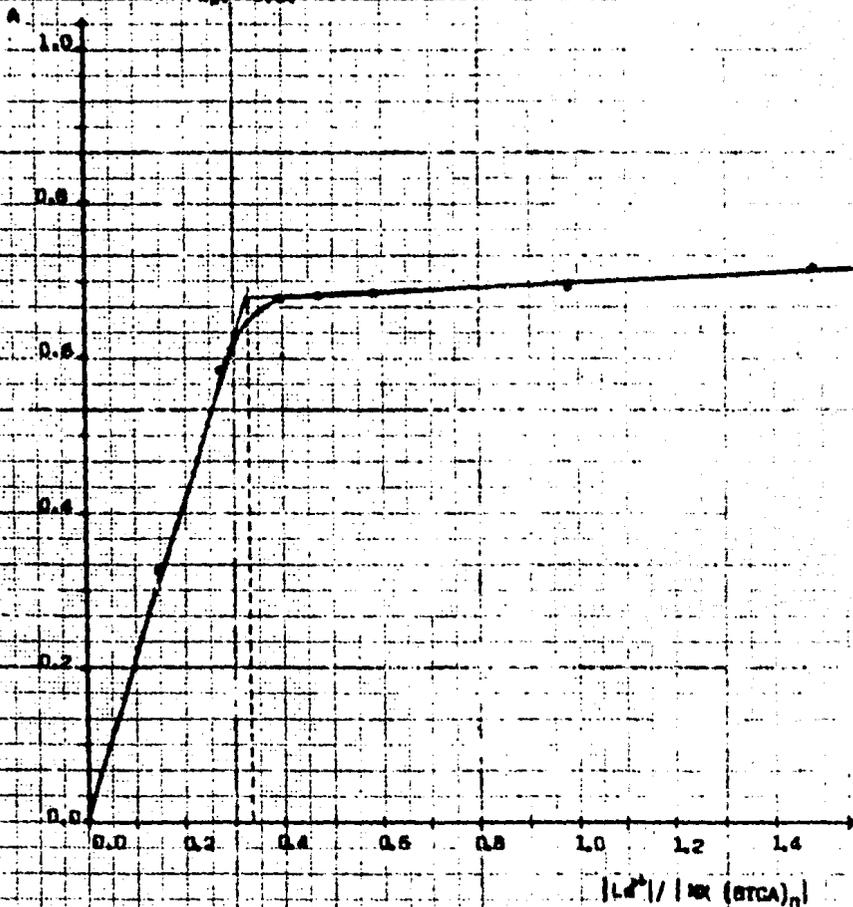
Constantes:

$$C_{BTCA} = 2 \times 10^{-3} \text{ M.}$$

$$\text{pH} = 8.5.$$

$$\lambda = 612 \text{ nm.}$$

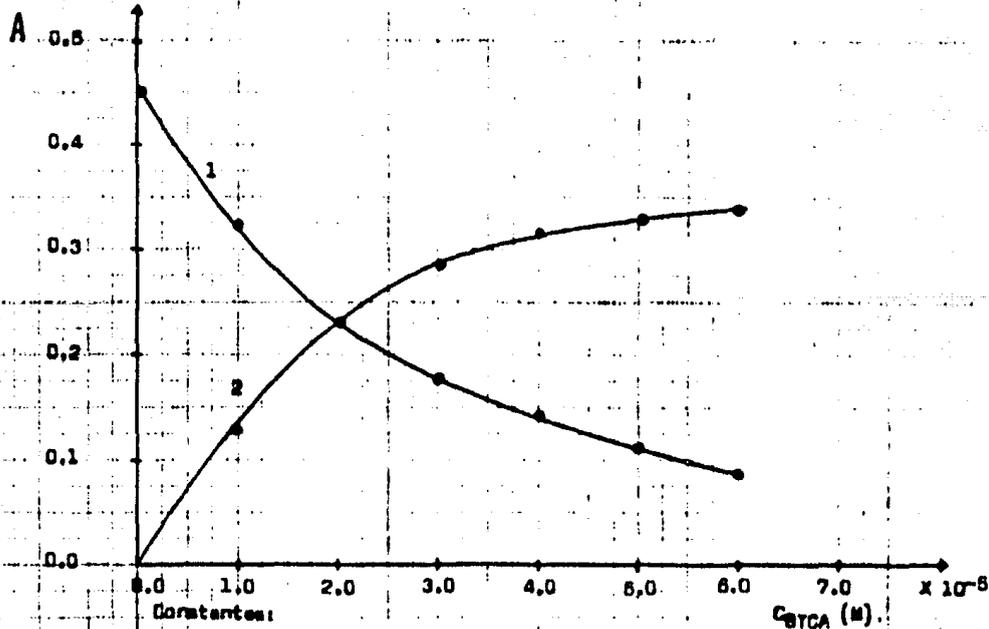
Fig. 5.5. Método de relaciones molares



Constantes:

$C_{STCA} = 2 \times 10^{-3} M$
 $pH = 8.6$
 $\lambda = 612 m\mu$

Fig. 5.7. Titulación espectrofotométrica con bromuro de trimetiletil amonio.



Constantes:

Curva 1

$$C_{NH} = 1.2 \times 10^{-5} \text{ M.}$$

$$C_{La^{3+}} = 0.5 \times 10^{-5} \text{ M.}$$

La absorbancia fue leída contra una solución igual con un exceso de BTCA.

Curva 2

$$C_{NH} = 1.2 \times 10^{-5} \text{ M.}$$

$$C_{La^{3+}} = 0.5 \times 10^{-5} \text{ M.}$$

La absorbancia fue leída contra una solución de NH y La^{3+} sin BTCA.

6 || PROYECCIO- NES DEL METODO

6. Proyecciones del método.

6.1. Estudio de interferencias.

La principal limitación del método es la baja selectividad hacia los elementos individuales de las Tierras Raras. Sin embargo, la mayoría de las interferencias pueden ser eliminadas ó enmascaradas. (38,40).

Se ha estudiado el efecto de algunas sales minerales sobre el espectro de absorción del naranja de xilenol, encontrándose un incremento en la absorbancia, al aumentar su concentración. Este incremento depende principalmente de la naturaleza del anión, siendo el efecto más marcado cuando existen nitratos en solución. Cuando la concentración de nitratos alcalinos es mayor de 0.2 M, puede existir la formación de un precipitado rojizo. (37).

Los cationes como sodio, potasio y el ión amonio, tienen menor efecto sobre el espectro de absorción del reactivo.

En la determinación de un elemento individual de las Tierras Raras, las principales interferencias son los elementos del mismo grupo, el Berilio y el Indio. (38,40).

Algunos cationes que pueden interferir, al formar complejos coloridos, pueden ser enmascarados con iones cianuro. Entre los más comunes se encuentran Ag^+ , Cu^{2+} , Cd^{2+} , Zn^{2+} , Ni^{2+} y Co^{2+} . (38).

En este trabajo, se realizó un estudio de las interferencias de los cationes Ca^{2+} , Mg^{2+} y UO_2^{2+} . Para realizar la prueba se preparó una muestra con una cantidad conocida de La^{3+} a la cual se le fueron agregando pequeñas cantidades del elemento interferente en estudio. Se midieron las absorbancias y se calculó el error de la determinación. Los resultados son mostrados en la tabla 6.1.

Tabla 6.1. Efecto de iones interferentes.

Ion	Cantidad, ppm.	Error, %.
UO_2^{2+}	0.5	0.9
	1.0	2.2
	2.5	3.6
	5.0	10.6
Ca^{2+}	0.5	1.2
	1.0	3.3
	2.5	5.7
	5.0	6.0
Mg^{2+}	0.5	2.0
	1.0	2.6
	2.5	3.3
	5.0	5.5

Se puede observar que cuando la concentración de el cation interferente es menor de 5 ppm, el error es relativamente pequeño.

6.2. Aplicación del método a otros elementos del mismo grupo.

El naranja de xilanol ha sido utilizado como reactivo cro mogénico para la totalidad de las Tierras Raras. (33,36,40).

Se ha demostrado que cuando se utiliza un surfactante, el método es varias veces más sensible, para cualquiera de las Tierras Raras, que la determinación con naranja de xilanol - sólo en solución ligeramente ácida. (40).

En este caso, usando bromuro de trimetilcetil amonio como surfactante, aplicamos el método solamente a tres lantánidos. El comportamiento similar de ellos, indica que el método pue de ser aplicado a cualquier otro elemento del mismo grupo.

Se observó que la longitud de onda de los máximos de absorción es aproximadamente la misma. Sin embargo, las absorptividades molares son diferentes, mostrando una tendencia a disminuir al aumentar el número atómico. Esto hace que el mé todo sea más sensible para los primeros elementos de la serie.

Aunque la selectividad es baja hacia los elementos individuales de las Tierras Raras, puede hacerse un estudio comparativo entre ellos, aprovechando la flexibilidad del método en cuanto a pH de trabajo y utilizando diferentes surfactantes, para encontrar las condiciones óptimas para la determinación de cada elemento.

El método también puede ser utilizado para determinar la totalidad de Tierras Raras en un material, utilizando una - absorptividad molar promedio, a la longitud de onda seleccio nada.

7 || CONCLUSIONES

7. Conclusiones.

Después de hacer una breve revisión sobre las Tierras Raras, nos dimos cuenta de la gran importancia que tienen estos elementos en la tecnología moderna. A pesar de las dificultades encontradas en su estudio, actualmente sus propiedades son bien conocidas. Esto ha ayudado a descubrir la enorme potencialidad que tienen las Tierras Raras en varios campos de la actividad humana.

Se realizó un estudio sistemático sobre un método de determinación espectrofotométrica de Tierras Raras, utilizando como reactivo cromogénico el naranja de xilanol, en presencia de bromuro de trimetilcetil amonio. Se analizó el efecto de las variables más importantes, obteniéndose como condiciones óptimas, un pH igual a 8.5, $C_{NX} = 3 \times 10^{-5}$ M., $C_{BTCA} = 2 \times 10^{-3}$ M. y tiempo de desarrollo de color de 1 hr. La aparición de un punto isosbético a las condiciones de trabajo, nos indica la formación de solamente un complejo.

El método se aplicó a el La, el Pr y el Gd, obteniéndose sus curvas de calibración y determinando las absorptividades molares de sus complejos como 1.59, 1.53 y 1.35 ($\times 10^5$) lt/mol cm. respectivamente. Estos valores son aproximadamente cinco veces mayores que los reportados al utilizar naranja de xilanol sin surfactante. Las concentraciones mínimas detectables, de acuerdo a la sensibilidad de Sandell, son 2.3, 2.4 y 3.0 ($\times 10^{-7}$) M. para La, Pr y Gd respectivamente.

En el intervalo de concentraciones estudiado, de 0.2 a 2 ppm., se cumple la ley de Beer.

La importancia del método se debe principalmente a su alta sensibilidad, lo cual permite determinar cantidades muy -

pequeñas de Tierras Raras. Además es un método rápido y poco costoso.

En el estudio de las interferencias de Mg^{2+} , Ca^{2+} y UO_2^{2+} se observó que cuando se encuentran en cantidades menores de 5 ppm. su influencia no es notable.

La selectividad del método puede ser mejorada de varias formas, entre las que se encuentran el uso de agentes enmascarantes, el control de pH y la elección del surfactante. Respecto a esto, sería adecuado hacer un estudio comparativo del efecto de diferentes surfactantes, para seleccionar el mejor para la determinación individual de cada elemento de las Tierras Raras.

Como estudio complementario se determinó la fórmula del complejo de Lantano por medio de los métodos de relaciones molares y variaciones continuas. Ambos métodos indicaron una relación La:NX igual a 1:3. Por medio de una titulación espectrofotométrica se determinó el número de moléculas de bromuro de trimetilcetil amonio, asociadas en el complejo. La fórmula total del complejo resultó $La[(NX)(BTCA)_4]_3$. En estudios posteriores, sería conveniente determinar la constante de formación del complejo.

8 | APENDICE

8. Apéndice.

Sección A. Propiedades Generales de Tierras Raras.

Tabla IA. Propiedades físicas de las Tierras Raras.

Sección B. Espectros de absorción.

Fig. 1B. Espectro de absorción del complejo de La(III).

Fig. 2B. Espectro de absorción del complejo de Pr(III).

Fig. 3B. Punto isobéstico del complejo de La(III).

Sección C. Métodos utilizados en la determinación de la fórmula del complejo de La(III).

1C. Método de relaciones molares.

2C. Método de variaciones continuas.

3C. Titulación espectrofotométrica.

Sección D. Cálculo de la sensibilidad absorciométrica.

Tabla IA. Propiedades físicas de las Tierras Raras

Elemento	Símbolo	No. atómico	Peso atómico	Densidad a 20 °C (g/cm ³)	Punto de fusión (°C)	Punto de ebullición (°C)
Lantano	La	57	138.91	6.174	920	3470
Cerio	Ce	58	140.12	6.771	795	3468
Praseodimio	Pr	59	140.90	6.782	935	3127
Neodimio	Nd	60	144.24	7.004	1024	3027
Samario	Sm	62	150.35	7.536	1072	1900
Europio	Eu	63	151.96	7.259	826	1439
Gadolinio	Gd	64	157.25	7.895	1312	3000
Terbio	Tb	65	158.92	8.272	1356	2800
Disprobio	Dy	66	162.50	8.536	1407	2600
Holmio	Ho	67	164.93	8.803	1461	2600
Erbio	Er	68	167.26	9.051	1497	2900
Tulio	Tm	69	168.93	9.332	1545	1727
Yterbio	Yb	70	173.04	6.977	824	1427
Lutecio	Lu	71	174.97	9.842	1682	3327

Tabla IA. Propiedades físicas de las Tierras Raras (continuación).

Calor de vaporización (Kcal/mol)	Cap. calorífica a 20 °C (Kcal/mol.grado)	Coef. de expansión lineal a 400 °C ($\times 10^{-6}$)	Conductividad térmica (cal/cm.seg.grado)
99.5	6.65	8	0.033
95.0	6.89	7	0.026
79.0	6.45	6	0.028
69.0	7.20	8	0.031
46.0	6.49	-	-
42.2	6.00	26	-
80.9	11.20	8	0.021
70.0	6.54	10	-
69.8	6.72	12	0.024
68.0	6.45	9	-
73.6	6.65	11	0.023
58.4	6.45	11.6	-
41.5	6.00	31	-
77.0	6.45	12.5	-

Table IA. Propiedades físicas de las Tierras Raras (continuación)

Resistividad esp. a 18 °C ($\times 10^{-6}$)(ohm.cm)	Potencial de electrodo (V)	Sección eficaz de cap- tura neutrónica (barns)	Calor de fusión (Kcal/mol)
56.8	- 2.4	8.9	1.6
78.3	- 2.3	0.7	2.2
68.9	- 2.2	11.2	1.66
64.3	- 2.2	44.0	2.6
88.0	- 2.2	6 500.0	2.6
81.3	- 2.2	4 800.0	2.0
140.5	- 2.2	44 000.0	3.7
-	- 2.2	44.0	3.9
56.0	- 2.2	1 100.0	3.8
87.0	- 2.1	64.0	4.1
107.0	- 2.1	166.0	4.1
79.0	- 2.1	118.0	4.4
27.0	- 2.1	36.0	1.6
79.0	- 2.1	108.0	4.5

Fig. IB. Espectro de absorción del complejo de La (III).

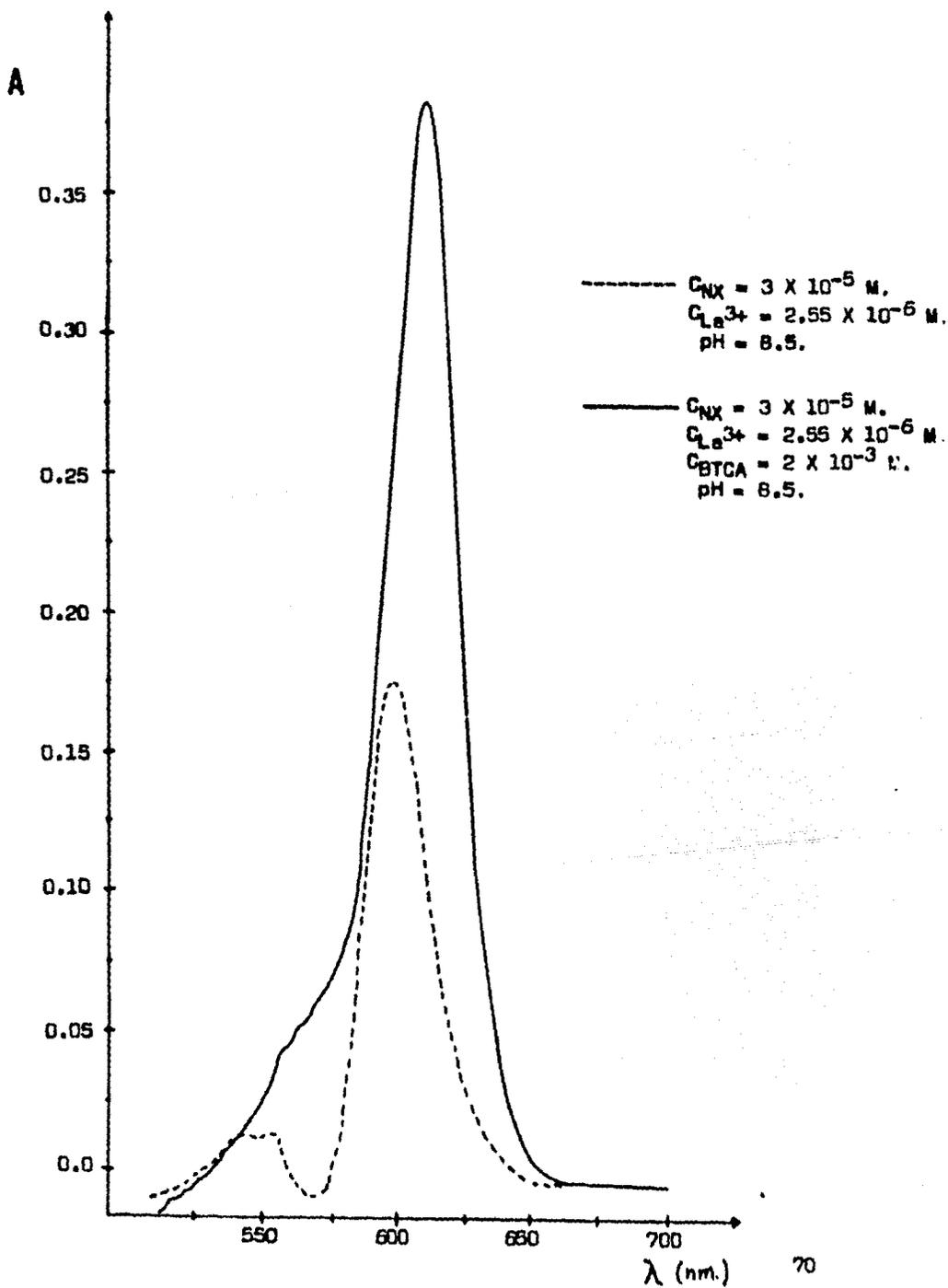


Fig. 28. Espectro de absorción del complejo de Pr (III).

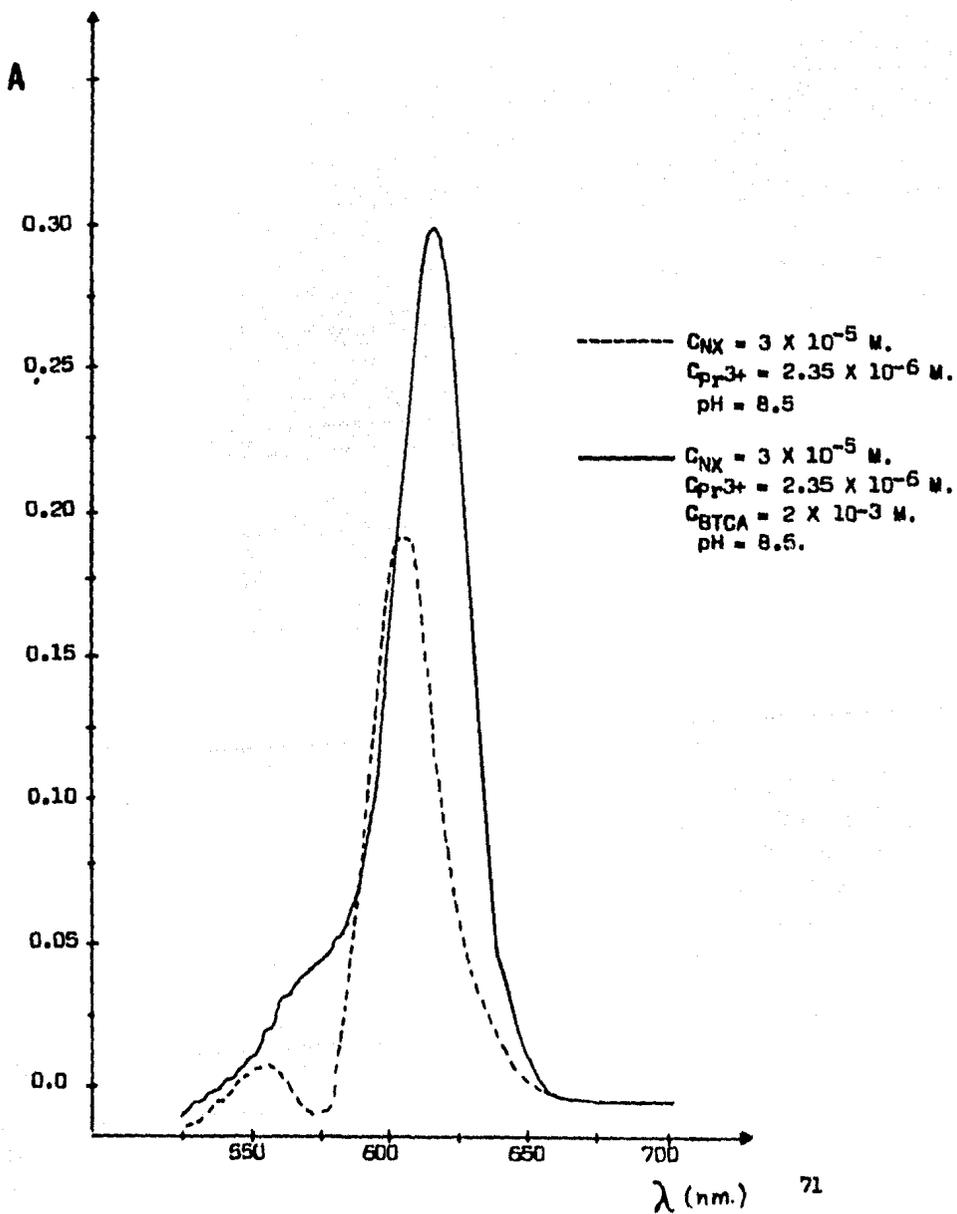
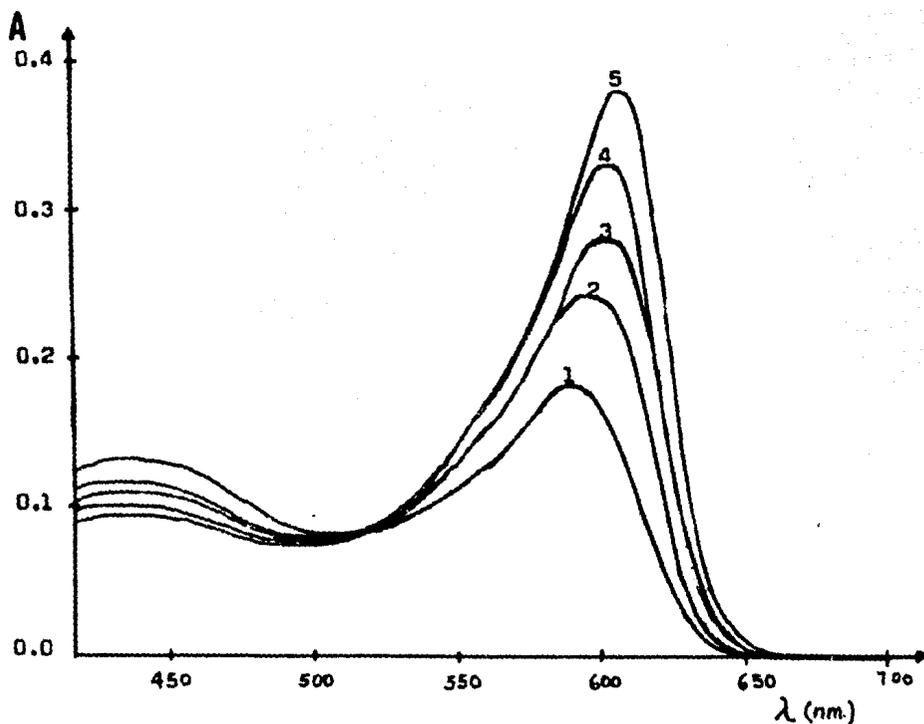


Fig. 39. Punto isobéptico del complejo de La (III).



Curvas: 1.- $C_{La^{3+}} = 6.38 \times 10^{-7}$
 2.- $C_{La^{3+}} = 1.92 \times 10^{-6}$
 3.- $C_{La^{3+}} = 2.55 \times 10^{-6}$
 4.- $C_{La^{3+}} = 3.19 \times 10^{-6}$
 5.- $C_{La^{3+}} = 3.83 \times 10^{-6}$

En todos los casos:
 $C_{NX} = 1 \times 10^{-5}$ M.
 $C_{BTCA} = 1 \times 10^{-3}$ M.
 pH = 8.5

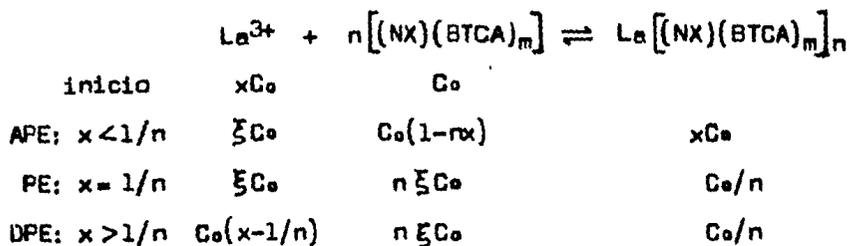
El punto isobéptico a aproximadamente 515 nm nos indica la formación del complejo $La[(NX)(BTCA)_4]_3$, ya que para que exista tal punto, solamente deben estar implicadas dos especies.

Nota: El punto isobéptico es definido como la longitud de onda para la cual dos especies en equilibrio tienen la misma absorbancia molar.

C. Métodos utilizados en la determinación de la fórmula del complejo de La(III).

IC. Método de relaciones molares.

Para la reacción de formación del complejo de La(III), su poniendo $K_f \gg 1$ ($K_f = \text{cte. de formación}$):



donde:

$$x = \frac{\text{moles de La}^{3+}}{\text{moles de NX}} = \frac{vz}{v_0} ; \quad 0 \leq x \leq 1$$

$v = \text{volumen de solución de La}^{3+}$, de concentración C .

$v_0 = \text{volumen de NX}$, de concentración C_0 .

$$z = C/C_0.$$

Las expresiones de absorbancia están dadas por:

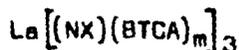
$$A_1 = \epsilon b (x C_0), \text{ para APE y}$$

$$A_2 = \epsilon b (C_0/n), \text{ para PE y DPE.}$$

En el punto de intersección de las dos funciones $x = 1/n$. En nuestro caso, el punto de intersección se encuentra en un valor de $x = 0.333$, por lo tanto:

$$n = 1/x = 1/0.333 = 3$$

La fórmula del complejo puede ser expresada como:

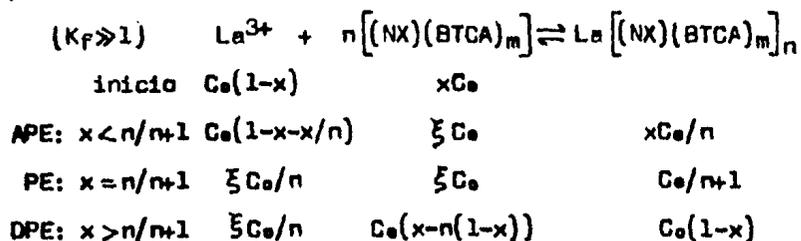


Nota: Todas las muestras fueron aforadas a un volumen total de 10 ml y se preparó un blanco correspondiente a cada una, de manera que la absorbancia medida sólo corresponde al complejo formado. Las absorbancias fueron medidas a una longitud de onda de 612 nm.

APE, PE y DPE se refieren a antes, en y después del punto estequiométrico.

2C. Método de variaciones continuas.

La formación del complejo de La(III) puede representarse por la reacción:



donde: $x = \frac{\text{moles de NX}}{\text{moles de La}^{3+} + \text{moles de NX}}$; $0 \leq x \leq 1$
 moles de $\text{La}^{3+} + \text{moles de NX} = \text{constante}$.

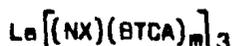
Las expresiones para la absorbancia son:

para: $x < n/n+1$	$A_1 = \epsilon b x C_0/n$
$x = n/n+1$	$A_2 = \epsilon b C_0/n+1$
$x > n/n+1$	$A_3 = \epsilon b C_0 - \epsilon b x C_0$

La máxima absorbancia se obtiene para $x = n/n+1$; en nuestro caso, esto corresponde a $x = 0.75$. Por lo tanto:

$$n = x/1-x = 0.75/0.25 = 3$$

Entonces, la fórmula del complejo puede escribirse como:

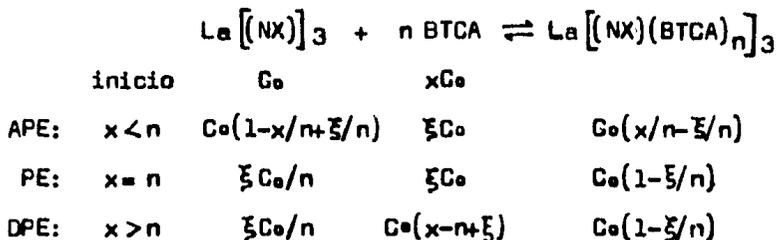


lo cual está de acuerdo con el método de relaciones molares.

Nota: Las muestras y sus blancos correspondientes se aferraron a un volumen total de 10 ml. Todas las absorbancias fueron medidas a 612 nm.

3C. Titulación espectrofotométrica.

De acuerdo a la reacción:



A partir de los datos de la fig. 5.7, obtenemos las expresiones para la absorbancia de las dos curvas:

$$\begin{aligned} \Delta A_1 &= A_{\text{don}} - A_{\text{sist}} = A_{\text{don}}^0 - (A_{\text{don}} + A_{\text{rec}}) \\ &= \epsilon_{\text{don}} b C_0 - \epsilon_{\text{don}} b C_0(x/n - \xi/n) - \epsilon_{\text{rec}} b C_0(1-x/n + \xi/n) \\ &= b C_0(1-x/n)(\epsilon_{\text{don}} - \epsilon_{\text{rec}}) + b \xi C_0/n(\epsilon_{\text{rec}} - \epsilon_{\text{don}}) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \Delta A_2 &= A_{\text{sist}} - A_{\text{rec}} = (A_{\text{don}} + A_{\text{rec}}) - A_{\text{rec}}^0 \\ &= \epsilon_{\text{don}} b C_0(x/n - \xi/n) + \epsilon_{\text{rec}} b C_0(1-x/n + \xi/n) - \epsilon_{\text{rec}} b C_0 \\ &= b x C_0/n(\epsilon_{\text{don}} - \epsilon_{\text{rec}}) + b \xi C_0/n(\epsilon_{\text{rec}} - \epsilon_{\text{don}}) \end{aligned}$$

siendo: A_{don} = absorbancia de $\text{La} \left[(\text{NX})(\text{BTCA})_n \right]_3$
 A_{rec} = absorbancia de $\text{La} \left[(\text{NX}) \right]_3$

A_{don}^0 y A_{rec}^0 se refieren a valores constantes de absorbancia correspondientes al blanco utilizado en cada caso.

En el punto donde las absorbancias son iguales:

$$\Delta A_1 = \Delta A_2$$

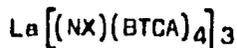
$$x/n = 1 - x/n$$

Por lo tanto, en ese punto $x = 1/2 n$. Puede observarse que esta relación es independiente de la cuantitatividad de la reacción. De los datos experimentales:

$$z x C_0 = 2 \times 10^{-5} \text{ con: } C_0 = 0.5 \times 10^{-5} \text{ M. y } z = 2$$

Entonces, $x = 2$ y $n = 2x = 4$.

Así, la fórmula total del complejo puede ser expresada como:



10. Cálculo de la sensibilidad absorciométrica.

Para un número limitado de datos, usando la *t* estadística, tenemos

$$+t = \frac{\bar{A}_m - \bar{A}_b}{S_A} \left(\frac{N_m N_b}{N_m + N_b} \right)^{1/2}$$

donde:

\bar{A}_m = media de las medidas de absorbancia de la muestra.

\bar{A}_b = media de las absorbancias del blanco (referido a agua).

N_m = número de medidas de absorbancia de la muestra.

N_b = número de medidas de absorbancia del blanco.

S_A = desviación estándar de las medidas de absorbancia.

S_A puede ser calculada como:

$$S_A = \left\{ \frac{\sum (A_b - \bar{A}_b)^2 + \sum (A_m - \bar{A}_m)^2}{N_b + N_m - 2} \right\}^{1/2}$$

Con los datos obtenidos:

A_b , 0.292 0.278 0.201 0.235 0.230

A_m , 0.417 0.420 0.414 0.402 0.416

resulta: $\bar{A}_b = 0.247$; $\bar{A}_m = 0.417$; $S_A = 0.02676$ y $+t = 0.236$

(al 0.095 de significancia).

Entonces: $\frac{(\bar{A}_m - \bar{A}_b)}{S_A} = 2.306/1.581 = 1.458$

por lo tanto, $\Delta A = (\bar{A}_m - \bar{A}_b) = 0.0379$

La concentración límite esta definida como:

$$C_m = \Delta A / \epsilon b \quad (b = 1)$$

Así, para

	C_m (M)
La(III)	2.3×10^{-7}
Pr(III)	2.4×10^{-7}
Gd(III)	3.0×10^{-7}

9

BIBLIOGRAFIA

9. Bibliografía.

1. Burger, K. D.
Organic Reagents in Metal Analysis.
Ed. Pergamon Press.
Hungary, (1973).
2. Clifford, A. H.
Rare Metals Handbook.
Ed. Reinhold Publishing Corporation.
New York, (1965).
3. Cotton, F. A. y G. Wilkinson.
Advanced Inorganic Chemistry.
3a. edición.
Ed. Interscience.
New York, (1972).
4. Fiyland, M. A. y E. Semenova.
Handbook of the Rare Elements. Tomo III: Radioactive Elements and Rare Earth Elements.
Ed. Boston Technical Publishers Inc.
U. S. A., (1970).
5. Flahaut, J.
Les Elements des Terres Rares.
Ed. Masson et C^{ie} editateurs.
Paris, (1969).
6. Gschneider, K. A.
Rare Earths. The Fraternal Fifteen.
Ed. Division of Technical Information of U. S.
Atomic Energy Commission.
U. S. A., (1968).

7. Gschneider, K. A.
Rare Earth Speciality Inorganic Chemicals. Sympo-
sium sponsored by the Division of Industrial and
Engineering Chemistry, AMES Laboratory.
American Chemical Society, Special Issues Sales
Department.
Washington D. C., (1981).
8. Gschneider, K. A. y L. Eyring.
Handbook on the Physics and Chemistry of Rare -
Earths.
Ed. North-Holland Publishing Company.
Amsterdam, (1979).
9. Jeffrey, P. G.
Chemical Methods of Rock Analysis.
2a. edición.
Ed. Pergamon Press.
Great Britain, (1975).
10. Milton, J. R. y H. A. Goldsmith.
Systematic Analysis of Surface Active Agents.
2a. edición.
Ed. Wiley Interscience.
New York, (1972).
11. Morcillo, R. J. y J. O. Sagade.
Espectroscopia. Tomo I: Estructura y Espectros -
Atómicos.
Ed. Alhambra.
España, (1972).

12. Sandell, E. B. y H. Onishi.
Photometric Determination of Trace Metals. General Aspects. Part I.
4a. edición.
Ed. John Wiley & Sons.
U. S. A., (1978).
13. Seeley, W. M.
Industrial Minerals and Rocks.
3a. edición.
Ed. American Institute of Mining Metallurgical and Petroleum Engineering.
New York, (1960).
14. Vickery, R. C.
Analytical Chemistry of the Rare Earths.
Ed. Pergamon Press.
London, (1961).
15. Anderson, R. G. and Nickless G. "Heterocyclic Azo Dyes tuffs in Analytical Chemistry". Analyst, 92, 200- 2, (1967).
16. Belousova, V. V.; Chemova, R. K. and Sukhova L. K. "Spectrophotometric Determination of Yttrium Subgroup Elements in the presence of Cerium using Xilenol Orange and Cetylpyridinium Chloride". Zavod Lab., 44, 390- 1, (1978).
17. Rogoyavlenskaya, L. A.; Kulikovskaya, Z. B. and Velichko V. V. "Study and Use of Complexing in Rare Earth Element-Xilenol Orange-Cetylpyridinium chloride Systems". Vopr. Khim. Khim. Tekhnol., 68, 39-42, (1982).

18. Deruta, P. "Xilenol Orange for Spectrophotometric Determination of Rare Earths Elements". Chem. Anal., , 871-74, (1963).
19. Hirose, A.; Iwasaki, Y.; Iwata, I. et. al. "Post-column Colorimetric Detection with Xilenol Orange in Micro-HPLC of Rare Earth Metal". High Resolut. Chromatogr. Commun., 4 (10), 530-1, (1981).
20. Hiroshi, D. and Barks, Ch. V. "Separation and Spectrophotometric Determination of Rare Earths". Talanta, 10, 399-406, (1963).
21. Kailash, N. M. and Arun, K. D. "Photometric Determination of Rare Earths Metals with Xilenol Orange". Chemist Analyst, 53 (4), 105-6, (1964).
22. Kailash, N. M. and Arun, K. D. "Absortimetric Study of the Chelates formed between the Lanthanides and Xilenol Orange". Mikrochim. Acta, 5, 1059-1066, (1968).
23. Kharzoeva, S. E. and Mal'tseva, U. S. "Spectrophotometric Determination of Lanthanum and Cerium Subgroup Elements with Sulfonylazo (III) and Antipirine. Zh. Anal. - Khim., 34 (5), 1022-24, (1979).
24. Kiyoko, T. "Spectrophotometric Determination of Rare Earths with Xilenol Orange". Japan Analyst, 13 (4), 343-346, (1964).
25. Kosturiak, A. and Kalavska, D. "Study of the Effect of Reaction Conditions for the Spectrophotometric Determination of Microamounts of Lanthanides of Arsenazo III. Chem. Zvest., 35 (2), 255-62, (1961).

26. Krishna, M. V. and Satyanarayana, D. "An Extraction-Photometric Method for the Determination of Rare Earths -- Using Mixed Ligands. Mikrochim. Acta, 1 (1-2), 97-105, (1980).
27. Krishna, M. V. and Satyanarayana, D. "Extraction of Lanthanides as Mixed Ligand Complexes: A Study of Complex Formation and Distribution Equilibriums". Indian J. Chem., 20 (6), 588-91, (1981).
28. Kuznik, B. "Solvent Extraction of Certain Rare Earth - Metal Ions with 1-(2-pyridilazo)-2-naphtol (PAN). J. Inorg. Anal. Chem., 43 (12), 3363-68, (1981).
29. Mekoto, O. and Yoshinobu, W. "Spectrophotometric Determination of Rare Earths Metals with Xilenol Orange in the presence of Cetylpyridinium Bromide. Japan Analyst, 17 (6), 764-68, (1968).
30. Pribil, R. "Present State of Complexometry-IV. Determination of Rare Earths". Talanta, 14, 619-27, (1967).
31. Ru-Xiu; Luo, Quing-Yao; Li, Xin-Yi et. al. "Spectrophotometric Determination of Lighter and Heavier Rare Earths and Ytrium by Using Chlorophosphonazo III". Kao Teng Hsueh Hsiao Hua Hsueh Hsueh Pao. 1 (2), 53-60, (1980).
32. Savin, S. B. "Analytical Use of Arsenazo (III)". Talanta, 8, 673-85, (1961).
33. Serdyuk, L. S. and Smirnov, V. S. "Spectrophotometric -- Study of the Reactions of Cerium, Lanthanum and Ytrium - with Xilenol Orange". Zh. Anal. Khim. 19 (4), 451-56, (1964).

34. Shibata, S. "Solvent Extraction Behavior of Some Metal-1-(2-pyridilazo)-2-naphtol Chelates". Anal. Chem. Acta, 23, 367-69, (1960).
35. Shibata, S. "Solvent Extraction and Spectrophotometric Determination of Metals with 1-(2-pyridilazo)-2-naphtol". Anal. Chem. Acta, 25, 348-59, (1961).
36. Shijo, Y. "Extraction Spectrophotometric Determination of Rare Earth Metals with Ethyltrioctyl ammonium Bromide and Xilenol Orange". Bunseki Kagaku, 25 (10), 680-84, (1976).
37. Svoboda, V. and Chromý V. "Reactions of Metallochromic Indicators on Micelles. Part I: General Observations". Tealanta, 12, 431-36, (1966).
38. Svoboda, V. and Chromý V. "Reactions of Metallochromic Indicators on Micelles-III. Spectrophotometric Determination of Minute Amounts of Lanthanum with Xilenol Orange". Tealanta, 13, 237-44, (1966).
39. Surin, I. G.; Spitsyn, P. K. and Barkovski, V. F. "Study of Reactions Between Rare Earths Elements and Arsenazo III - overs a range pH of 0.5-4.0". Zh. Anal. Khim., 34 (6), 1103-9, (1979).
40. Wet, W. J. and Behrens, G. B. "A Highly Sensitive Spectrophotometric Method for the Determination of Rare Earths - and Nickel". Anal. Chem., 40 (1), 200- 2, (1968).
41. Yamashoji, Y.; Matsushita, T. and Shono, T. "Effectiveness of poly-(1-dodecyl-4-vynil-pyridinium bromide) as a Cationic Surfactant in Spectrophotometric Determination of Metals". Bunseki Kagaku, 30 (6), 407-11, (1981).

42. Yamashoji, Y.; Matsushita, T. and Shono, T. "Effectiveness of poly-(1-dodecyl-4-vinyl- pyridinium bromide) as a -- Cationic Surfactant in Spectrophotometric Determination of Metals -The Xilenol Orange-Lanthanum System". *Bunski Kagaku*, 30 (4), 215-19, (1981).
43. Zielins, K. S. and Lomozik, L. "Use of Methyl-thymol Blue for the Determination of Some Lanthanides". *Wybrane Zayad nienia Chem. Przem.*, 155-62, (1977).