

1109

FICHA
COLOR

INFORME DE ACTIVIDADES

CURSO DE ENTRENAMIENTO PARA EL ANALISIS DE LOS
ELEMENTOS DE LAS TIERRAS RARAS EN GEOQUIMICA

Lic. OSVALDO J. GROSS

BUENOS AIRES, JUNIO DE 1989

Nº.

INFORME DE ACTIVIDADES

CURSO DE ENTRENAMIENTO PARA EL ANALISIS DE LOS
ELEMENTOS DE LAS TIERRAS RARAS EN GEOQUIMICA

Lic. OSVALDO J. GROSS

BUENOS AIRES, ENERO DE 1989

CURSO DE ENTRENAMIENTO PARA ANALISIS DE
ELEMENTOS DE LAS TIERRAS RARAS

El objetivo propuesto para la realización de este curso fue entrenar a un grupo de profesionales del área geoquímica en el análisis de los elementos de las Tierras Raras en materiales terrestres. La técnica instrumental elegida fue la Espectrometría de emisión por Plasma de Acoplamiento Inductivo (I.C.P.), por ser la más adecuada para la determinación de estos elementos.

El curso fue dictado por el Dr. CLAUDIO VIERA DUTRA, Director del laboratorio de análisis químicos de la Empresa "GEOSOL LIMITADA" de Belo Horizonte (BRASIL).

Actualmente el Dr. DUTRA es el Presidente de la SOCIEDAD BRASILENA DE GEOQUIMICA. Ha publicado más de 60 trabajos científicos en revistas de su país y el exterior.

El entrenamiento se realizó en el Laboratorio de Reducción que posee el INSTITUTO ARGENTINO DE SIDERURGIA, en San Nicolás (B.A.). Su duración fue de 14 días hábiles entre el 1 y el 18 de noviembre de 1988.

Participaron del mismo y representando a sus lugares de trabajo:

Ing. GRACIELA AFFRANCHINO (DGFM - SDM)

Sr. JUAN HORACIO ALVAREZ (DGFM - SDM)

Ing. MARIO A. FONTAN (DGFM - SDM)

Lic. OSVALDO GROSS (DGFM - SDM)

Lic. ANA MARIA HERNANDEZ (INTI - CIIM)

Lic. JORGE MARTINEZ (UNLP - CIG)

El programa original se adjunta al presente informe. El mismo sufrió algunas alteraciones cronológicas debido a un problema instrumental surgido durante el curso.

A grandes rasgos pueden definirse dos formas de tratamiento de la muestra según el contenido sospechado o el objetivo buscado para la misma.

ANALISIS DE REE EN MINERALES Y MENAS CON
CONTENIDOS MEDIOS Y ALTOS

Está planteado para muestras con contenidos en REE (T) superiores al 0,5%.

El ataque de las muestras consiste en una fusión, en crisol de grafito, con tetraborato de litio como fundente.

Se hicieron fusiones de distintas muestras (carbonatita patrón, sienita patrón, monacita, britholita, y cinco muestras de la zona de Rangel). La fusión se realiza en mufla a 1100 grados durante 30 minutos (se realizó a 1000 grados 45 minutos).

Los crisoles son utilizables para 3 o 4 fusiones y luego deben desecharse.

La perla obtenida puede tener distintas características según la muestra origen: Vitrea e incolora en rocas muy silíceas, verdes en muestras con Cu o Ni y pardas en caso de Fe predominante.

Las perlas se ponen luego en solución, se filtran y el filtrado obtenido es llevado a leer en el equipo.

La calibración instrumental se realiza con patrones de alto contenido en REE, generalmente preparados por mezclas de minerales de Tierras Raras en cada laboratorio. El que utilizamos en la experiencia provenía de Brasil y con contenido de REO (T): 16% y de origen carbonatítico.

Los resultados obtenidos para la sienita patrón SY-3 (REE (T)= 0,5 %) da valores acertados solo para unos pocos elementos (Tabla I). La carbonatita 520-B patrón, con contenidos de REO (T)= 4,3% arroja valores muy cercanos a los certificados por el Laboratorio origen (Tabla II).

Las muestras de Rangel, con contenidos REE (T) menores al 0,5%, dan valores muy altos y dispersos respecto a los certificados por GEOSOL, que fueron realizados por la técnica de ataque ácido (Tabla III).

Las muestras de minerales dan un análisis aceptable dentro del rango de estos datos (Tabla IV).

ANÁLISIS DE REE EN ROCAS EN NIVELES TRAZAS Y SUBTRAZAS

Es aplicable a rocas de tipo ácido, básico y ultrabásico a fin de determinar los REE en contenidos cercanos al de los condritos.

Las muestras se atacan en vaso de teflón (PTFE) con una mezcla ácida de fluorhídrico, perclórico y nítrico. Se realizan una o dos evaporaciones, luego además con ácido perclórico.

La muestra atacada se lleva a seco y se pone en solución.

Si quedaran residuos inatacados, estos deben ser filtrados y disgregados en una microfusión en crisol de platino.

Dado el bajo contenido de REE en estas muestras, es necesario preconcentrar los mismos. Para esto se realiza una separación cromatográfica con resinas de intercambio iónico. Esta operación tiene como fines preconcentrar los elementos REE y separar los mismos de la matriz mayoritaria.

La muestra en solución resultante del ataque ácido es pasada por la columna rellena con la resina catiónica fuerte.

Se realiza un primer lavado de la columna (1a elución) a fin de eliminar los componentes mayoritarios. Luego en una segunda elución se recoge la fracción que contiene los REE más algunos elementos como Ba, Sr, Zr.

Esta fracción eluida (500 ml) se evapora a sequedad y se toma en 10 ml de ácido. Estos ingresan al espectrómetro para su lectura.

La calibración instrumental se efectúa con un patrón preparado por mezcla de soluciones patrones puras. Cabe señalar que la muestra entra al equipo sin la matriz, que generalmente causa interferencias.

En algunos equipos, la recalibración puede llevarse a cabo con algún patrón natural.

Con esta técnica se analizaron los patrones naturales XENO_NORM (xenotima) STM-1 (sienita), SY-3 (sienita) y MRG-1 (gabro) y las cinco muestras de Rangel que fueron también analizadas por fusión.

Las muestras de Rangel mostraron dificultades para su ataque total por vía húmeda. En estos casos se recomienda filtrar la porción no atacada y realizar una microfusión sobre la misma.

Solo una muestra fue pasada por la columna luego del microfundido, pero los resultados no concuerdan con los certificados por GEOSOL (Tabla V).

Los resultados de los patrones concuerdan con los valores certificados muy estrechamente (Tabla VI).

En el caso de realizar este análisis por ataque ácido y preconcentración es necesario un preciso conocimiento de la composición mineralógica de la muestra. Es ideal para rocas típicas que no ofrecen problemas de ataque como los granitos, granodioritas, sienitas. Mayor dificultad ofrecen las rocas ultrabásicas, pero cualquier componente extraño que predomine fuera de los mayoritarios (baritina, casiterita, minerales de Fe, etc), pueden malograr el ataque y/o saturarían la capacidad de intercambio de la resina. Por tal motivo no se puede fundir una muestra y luego pasarla por la resina ya que el Li en exceso del fundente saturará los sitios de intercambio de la resina.

CONFECCION DE UN CROMATOGRAMA

Cuando se arma por primera vez una columna para intercambio iónico con resina debe tenerse una idea acabada respecto a la retención selectiva de los iones que nos interesa separar y los que deseamos desechar.

Para esta tarea es necesario montar la columna y pasar licores mezclas de distintos elementos y eluyendo luego. En las porciones recogidas se determinan los elementos a medida que aparecen, crecen en concentración y son expulsados de la resina. Estos valores son graficados en un diagrama ortogonal que mida "concentración del elemento" vs "volumen del eluyente".

Este gráfico se llama "CROMATOGRAMA" y mide la retención que tiene una resina dado para cada elemento buscado.

Cada vez que se arma una nueva columna, o se cambia de resina, debe efectuarse un cromatograma de la misma.

En el entrenamiento se efectuó esta práctica sobre dos modelos de columna.

El modelo traído de Brasil puede verse en la Fig. I y el cromatograma obtenido en la Fig. II.

La información que se obtiene del cromatograma es importante en el caso de la concentración de Tierras Raras ya que necesito conocer el punto exacto dónde comienzan a aparecer los mismos y donde desaparece el calcio, que es un interferente grave.

Los primeros REE que abandonan la resina son los pesados y los últimos los livianos La y Ce.

Cada componente nuevo y extraño que posea una muestra deberá estudiarse con el correspondiente cromatograma.

MANEJO DEL ESPECTROMETRO DE EMISION POR PLASMA DE ACLOPLAMIENTO INDUCTIVO (ICP)

El equipo utilizado durante el entrenamiento fue un modelo ICP-5500 de PERKIN ELMER. Equipo secuencial de mediana resolución.

La operación del mismo se inicia con la selección de la longitud de onda más adecuada para cada elemento, luego se verifica la respuesta del mismo aspirando una solución pura del elemento en estudio.

La segunda etapa consiste en el estudio de interferencias muy importantes para detectar irregularidades ante la disparidad de datos.

Es importante señalar que el equipo de plasma registró fallas en el generador de radiofrecuencia que impidieron su uso en la primera semana del curso y no pudo ser reparado sino hasta los últimos días del entrenamiento con lo cual se vió muy restringida la labor instrumental.

No se hizo la selección de líneas (estas fueron aportadas por el Dr. DUTRA) ni el estudio de interferencias.

Los equipos alternativos de La Plata y el INCYTH Ezeiza, se hallaban fuera de servicio en ese período.

CONCLUSIONES:

1.- Con los métodos desarrollados se pueden determinar los siguientes elementos:

La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Dy, Ho, Er, Tb, Yb, Lu, Y.

Los límites de detención deberán obtenerse del equipo a utilizar, estando siempre cercanos al promedio de condritos si preconcentramos con resina.

Con el método de fusión los límites son considerablemente más altos.

2.- El método de fusión según la respuesta obtenida en el equipo de San Nicolás sería indicado para muestras con contenidos totales de REE mayores al 1%.

3.- El método de fusión permite un ataque total de la mayoría de las muestras y es rápido. No obstante en la solución resultante coexisten todos los componentes de la matriz con lo cual el riesgo de interferencias aumenta.

Se hace necesario un detallado estudio de interferencias.

4.- La solución resultante de fusión contiene desueltas 1,2% de sólidos lo cual es un límite en algunos equipos ya que acarrea problemas de obstrucción en la nebulización y en la antorcha.

5.- El ataque ácido es lento, pero se elimina la sílice que es más del 50% en todas las muestras.

6.- El ataque ácido es ineficaz si la muestra contiene altas concentraciones de resistatos. Si se trata de casiterita, ésta no es portadora de REE, pero si es circón o titanita seguramente contienen REE.

7.- Es fundamental poseer un completo conocimiento mineralógico de las muestras, si es posible con apoyo petrográfico antes del ataque.

8.- Los métodos desarrollados durante el curso son aplicables a muestras de rocas y minerales. No son aptos para productos de concentración metalúrgica. En estos casos cada muestra deberá tener un tratamiento y estudio especial.

EQUIPAMIENTO DE LABORATORIO

Para adecuar el Laboratorio de la ESCUELA SUPERIOR TECNICA destinado a la Subdirección de Desarrollo Minero para iniciar el análisis de muestras por REE se hace necesario equiparlo con nuevos materiales.

En este laboratorio sólo podría hacerse la desgregación y puesta en solución de las muestras, las lecturas deberán hacerse en un espectrómetro de plasma (ICP) en algunas de las instituciones que lo posean.

1. METODO DE FUSION

<u>Costos de materiales</u>	<u>U\$S</u>
1.1. Crisoles de grafito Argentina PHLOX EXHIBRO 100 crisoles	402

2. METODO ATAQUE ACIDO

2.1. Vasos de teflon Argentina PHLOX EXHIBRO c/u	30
---	----

2.2. Columnas cromatográfica		
Argentina: Casa De Luca		
30 columnas, por unidad		30
2.3. Resinas		
Aldrich 2,5 Kg Dowex 50W x 8		337
Sigma 2,5 Kg " "		295
3. <u>SUSTANCIAS PATRONES</u>		
Costo de 14 oxidos puros con		
99,9% de pureza.		
U.S.A. ALDRICH (por telex 1/89)		280
U.S.A. SIGMA (por catálogo)		230
4. <u>INSTRUMENTAL</u>		
Plancha eléctrica para ataques		
con material de teflon.		
Medidas: 30 cm x 60 cm.		580
5. <u>ACONDICIONAMIENTO EN LABORATORIO</u>		
En campana de escape de gases, revestimiento de las paredes con		
pintura epoxy o láminas de polipropileno.		

BUENOS AIRES, 19 de junio de 1989

TABLA I

Análisis de la Sienita Patrón SY-3

ELEMENTO (ppm)	VALOR CERTIFICADO	VALOR POR FUSION
La	1395	1394
Ce	2300	2063
Nd	731	21
Eu	16	17
Dy	100	203
Y	740	690

TABLA II

Análisis de la Carbonatita Patrón 520-B

ELEMENTO (ppm)	VALOR CERTIFICADO	VALOR POR FUSION
La	1,71%	1,43%
Ce	2,02%	1,80%
Nd	0,34%	0,52%
Pr	0,18%	0,15%
Sm	0,03%	0,03%
Eu	71 ppm	70 ppm
Dy	110 ppm	143 ppm
Y	260 ppm	211 ppm

TABLA III

Análisis de muestras de Rangel.

ELEMENTO	77506		77516		77518		77522		77523	
	(ppm)	Cert.	Fus.	Cert.	Fus.	Cert.	Fus.	Cert.	Fus.	Cert.
La	198	1289	281	492	142	1712	556	880	80	195
Ce	289	2647	658	793	379	4159	1320	1729	180	-
Nd	474	4782	761	1874	580	18161	1435	3813	165	146
Sm	201	1589	273	461	294	2060	527	987	55	152
Eu	17	365	71	136	90	409	138	261	17	51
Dy	39	495	44	164	85	547	93	280	14	107
Y	540	593	146	148	850	551	320	329	96	80

TABLA IV

Análisis de minerales por fusión.
Comparación con valores citados por Vlasov (1966).

OXIDOS CALCULADOS AL 100% RED	MONACITA		BRITHOLITA	
	Rango	V.Fusión	Rango	V.Fusión
La ₂ O ₃	20-30	22,25	17-32	23,47
CeO ₂	30-48	50,87	40-55	44,47
Nd ₂ O ₃	10-22	13,89	10-20	16,70
Pr ₆ O ₁₁	3,5-6,5	5,75	0-6	6,52
Sm ₂ O ₃	1-11	4,03	0-3,6	3,44
Eu ₂ O ₃	0-0,1	0,09	0-0,2	0,56
Dy ₂ O ₃	0-1,6	1,14	0-2,7	1,13
Y ₂ O ₃	0-0,25	1,94	0-4,0	3,71

TABLA V

Análisis de la muestra 77506 con tratamiento ácido y preconcentración.

ELEMENTO (ppm)	V. CERTIFICADO 77506	V. OBTENIDO 77506
La	198	604
Ce	289	1454
Nd	474	461
Eu	17	170
Gd	159	149
Dy	39	68
Ho	3,9	2,3
Er	5,2	0
Yb	1,2	0,9

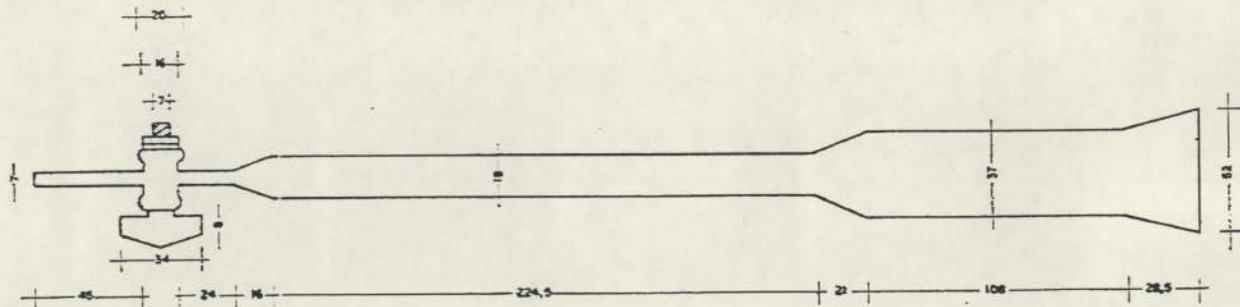
TABLA VI

Análisis de sustancias patrones: Sienita SY-3, Sienita STM-1, Sienita SY-2, Gabro MRG-1, tratadas con ácido y preconcentradas.

ELEMENTO (ppm)	SY-3		STM-1		SY-2		MRG-1	
	Cert.	Obt.	Cert.	Obt.	Cert.	Obt.	Cert.	Obt.
La	1395	1210	153	150	82	67	10?	12,2
Ce	2300	1941	242	319	180	138	25?	21,8
Nd	731	498	75	91	80	70	?	17,7
Eu	16	17,5	3,5	5,6	2,9	3,9	1,4?	2,5
Gd	103	99	9,2	11,3	18	17,7	?	4,5
Dy	100	791	7,9	8,5	21	19,6	3?	3,2
Ho	20	242	1,8	1,6	4	4,1	0,5?	0,4
Er	68	27	3,7	4,9	14	13,5	?	0,8
Yb	60	118	3,9	5,6	16	15,5	1?	1,3

COLUMNA DE INTERCAMBIO

FIG. I



ESPOSOR DEL VIDRIO 2 MILIMETROS

Nota: Las acotaciones estan dadas en milimetros

ESCALA 1:2

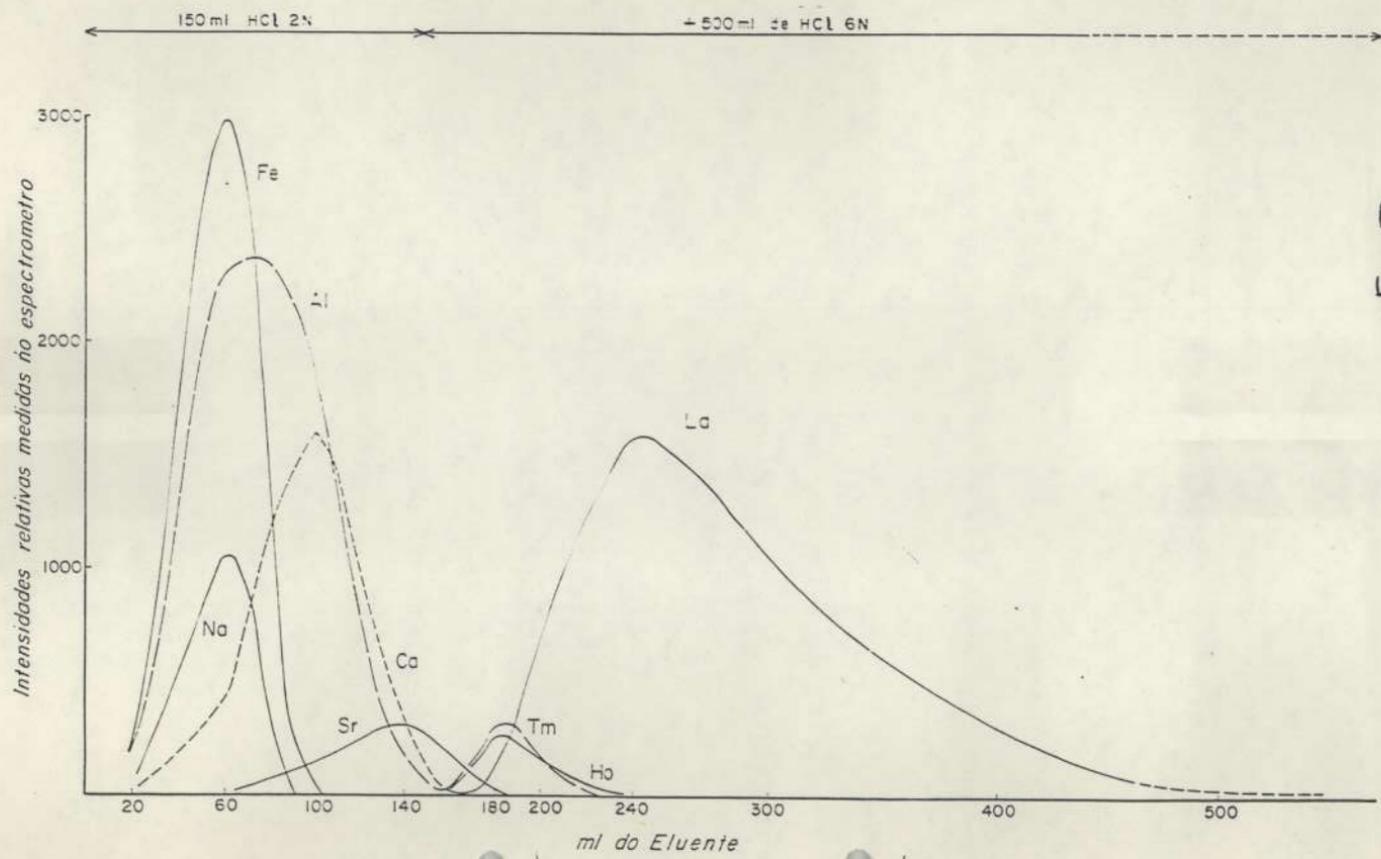


FIG II

ANEXOS

1. Técnica de análisis de elementos de las Tierras Raras. Método de Fusión.
2. Técnica de análisis de elementos de las Tierras Raras. Método de ataque ácido para niveles trazas.
3. C.V. DUTRA, 1984. Método para determinação e subtragos de Tierras Raras en rochas por espectrometria de Plasma (ICP). Aplicação en petrogénese.
Anales del XXXIII. Congreso Brasileño de Geologia. pp. 4792. 4805.
4. C.V. DUTRA et al, 1986. Tierras Raras en litogeoquímica. Un exemplo de esquemas de distribigao en rochas graníticas. Revista Brasileña de Geociencias 16 (2): 224-228.
5. J.P.TOGUET. Some aspects of the Rare Earths Industry. Publicación comercial de Rhone. Povenc Minerales fine. Francia.
6. Curriculum Vitae del Dr. C.V. DUTRA.

ANALISIS DE ELEMENTOS DE LAS TIERRAS RARAS. METODO DE FUSION

TECNICA:

Pesar en balanza analítica 0,2000 g de muestra molida a malla 200 #.

Agregar 1,0000 gr de mezcla fundente (B4 07 Li₂: 90% y CO₃ Na₂: 10%) y homogeneizar intimamente.

Trasvasar cuantitativamente a un crisol de grafito.

Fundir en mufla a 1100 grados por 30 minutos. Retirar y dejar enfriar.

Tomar la perla formada y quebrar en mortero con cuidado para no perder material.

Poner en vaso de precipitado el fundido y agregar 20 ml de CLH 6N. Calentar sobre plancha caliente hasta disolución de sales.

Enfriar y trasvasar a matraz aforado de 100 ml. Enrasar a volumen con agua destilada.

Homogenizar.

Antes de llevar la solución para su lectura en el espectrómetro deberá filtrársela por papel banda blanca seco.

ANALISIS DE ELEMENTOS DE LAS TIERRAS RARAS. METODO DE ATAQUE ACIDO PARA NIVELES TRAZAS

TECNICA:

Pasar en balanza analítica 1,0000 g de muestra molida a malla 200 #.

Trasvasar cuantitativamente a un vaso de teflon (PTFE), humectar y agregar 20 ml de FH (c), 2 ml Cl O₄ H (c) y 1 ml de NO₃ H (c).

Calentar sobre plancha caliente hasta humos blancos perclóricos.

Repetir el tratamiento si no fue completo el ataque.

Agregar 5 ml de Cl O₄ H (c) y evaporar. Repetir el agregado de Cl O₄ H (c) hasta terminar el ataque. Evaporar a seco.

Tomar el residuo con 20 ml de Cl H 2N. Calentar hasta disolución total de sales.

SEPARACION CROMATOGRAFICA

La separación se hace en columnas de vidrio (Fig. I) empacadas con resina DOWEX 50 W x 8 o Amberlita IR-120 malla 100-200 # previamente equilibrada con ClH 2N.

Después de hacer un cromatograma para evaluar la eficiencia de la misma se determinarán los volúmenes para la elución.

Como indicativos pueden citarse para la elución de mayoritarios 120 ml de ClH 2N que serán desechados.

Las Tierras Raras son eluidas con 500 ml de ClH 6N. La velocidad de goteo es de 3-4 gotas por minuto.

La fracción eluida se pone evaporar sobre plancha caliente hasta casi sequedad. El residuo se forma con ClH 2N. Se calienta para disolver sales y se pasa a un tubo de 10 ml envasando a volumen con ClH 2N.

Esta solución es la que se utiliza para las determinaciones en el espectrómetro.



Lic. OSVALDO J. GROSS