

DETERMINACION DE IMPUREZAS DE ELEMENTOS DE LAS TIERRAS RARAS EN OXALATO DE NEODIMIO, PREVIA SEPARACION POR CROMATOGRAFIA DE INTERCAMBIO IONICO

P. Lam, N. Alberro, J. Estévez, I. Pupo, D. López, J. Cruz y P. Oropesa.

Centro de Estudios Aplicados al Desarrollo Nuclear, Calle 30 No. 502 esquina a Quinta Avenida, Miramar, Ciudad de La Habana, Cuba.

Recibido: 1ro de marzo de 1996.

RESUMEN. En el presente trabajo se describen los métodos desarrollados para la determinación por espectrofotometría con arsenazo-III y fluorescencia de rayos X dispersiva de energía de algunos elementos de las tierras raras (ETR) presentes en un oxalato de neodimio. Los procedimientos elaborados incluyen una separación previa de dichos elementos por cromatografía de intercambio catiónico empleando varios agentes complejantes orgánicos, en condiciones de baja y mediana presión. Se estudió la influencia de factores tales como la relación altura/diámetro, carga de ETR en la columna y pH del medio. La separación de Y y elementos más pesados que el Nd resultó efectiva, empleando soluciones de α -HIBA. Para los ETR ligeras (Pr, Ce y La), se obtuvo una separación satisfactoria con ácido cítrico. Se reportan además algunos resultados obtenidos con ácido láctico como agente eluyente y los parámetros metrologógicos de los métodos implementados.

ABSTRACT. The methods for the determination both by spectrophotometry with arsenazo III and energy dispersive X-ray fluorescence of some rare earth elements (REE) from neodymium oxalate are described. The procedures include a previous separation of these elements by cationic exchange and using solutions of several organic complexing agents in conditions of low and medium pressure. The influence of such factors as the relationship height per diameter, load of REE in the column and pH of the medium was studied. The separation of Y and elements heavier than Nd it resulted effective, employing solutions of α -HIBA. For the light REE (Pr, Ce and La) a satisfactory separation using citric acid was obtained. Also, some results, obtained with lactic acid as eluting agent, and the metrological parameters of the established methods are reported.

INTRODUCCION

En los últimos años, se ha producido un aumento significativo en la utilización de los elementos de las tierras raras (ETR) en diferentes ramas de la industria y la técnica.¹⁻³ Uno de estos campos ha sido la electrónica, en la que estos elementos han pasado a jugar un papel importante en la obtención de componentes tales como cerámicas piroeléctricas, barras de vidrio de Nd para láser, etcétera. Lo anterior ha implicado el desarrollo de procedimientos para la obtención de productos de los ETR de alta pureza, así como para el control de su calidad.^{1,3-5}

Este trabajo tuvo como objetivo determinar algunas impurezas de ETR presentes en un oxalato de neodimio por espectrofotometría con arsenazo-III y fluorescencia de rayos X dispersiva de energía (FRXDE).

MATERIALES Y METODOS

La muestra objeto de análisis consistió en un oxalato de neodimio hidratado, el cual fue obtenido por los autores luego de purificar un concentrado de óxidos de ETR (74 % de Nd, 12 % de Sm, 7 % de Pr) por intercambio catiónico empleando ácido cítrico en calidad de agente eluyente. A partir de aquel, se preparó una solución, disolviendo una cantidad exacta en HNO₃ (c), de modo que la concentración final del ácido fue de 0,1 mol/L y la de ETR de ~14 mg/mL.

Para efectuar el estudio de las separaciones que permitió seleccionar las condiciones más apropiadas para la determinación de algunas impurezas de ETR presentes en el oxalato de neodimio de interés, se utilizaron los cationitos Dowex 50X8 (38-74 μ m) y Aminex A-5 (13 μ m) y las columnas

siguientes: dos de plástico (d = 0,4 cm, h = 6 y 24 cm) y una metálica (d = 0,2 cm, h = 6,4 cm). Los agentes seleccionados fueron ácido cítrico, ácido láctico y α -HIBA.⁶⁻¹² Para el paso de las soluciones a través de las columnas, se empleó una bomba peristáltica modelo DP 2-2 (VEB MLW, RDA) y otra de mayor presión acoplada a un cromatógrafo LIQUOCHROM, modelo 2010 (LABOR MIM, Hungría). Las mediciones espectrofotométricas se realizaron en un equipo Spekol 11 y las de FRXDE mediante un detector de Si(Li) (Resolución = 180e V para la línea Mn K α) y la correspondiente cadena espectrométrica.

Con el objetivo de calibrar las columnas (obtención de los cromatogramas de elución) y determinar el rendimiento de las separaciones, se prepararon soluciones sintéticas de ETR a partir de óxidos de alta pureza de estos elementos. La calibración se efectuó además, utilizando soluciones semisintéticas, obtenidas por adición de alícuotas de las soluciones sintéticas a la solución de trabajo. En todos los casos, se empleó HNO₃ 0,1 mol/L.

Las condiciones experimentales utilizadas en las separaciones (Tabla I) fueron elegidas teniendo en cuenta lo que ha sido establecido hasta la fecha,⁶⁻¹² así como las posibilidades técnicas y la disponibilidad de reactivos.

Con ácido cítrico se realizaron dos grupos de experimentos. El primero (desde AC1 hasta AC4) tuvo como objetivo fundamental la separación del Y y algunos ETR pesados (Gd, Eu, Sm) de los ligeros (Pr, Ce, La). Los indicadores variados fueron la relación altura: diámetro de la columna y el pH del agente eluyente. En estas experiencias, se utilizaron soluciones sintéticas con contenidos similares de cada ETR. El otro

(Experimentos desde AC5 hasta AC7), tuvo la finalidad de separar los ETR ligeros del Nd y a su vez, entre ellos. En este caso, se estudió en esencia, la influencia de la variación del pH, empleando una solución semisintética de ETR. Además, se realizó un ensayo adicional (Experimento AC8), en el que se varió la carga de ETR fijada en la columna.

Con ácido láctico el estudio estuvo dirigido principalmente a la separación de Y, Gd, Eu y Sm del Nd y entre sí, para lo cual fueron seleccionados diferentes valores de pH del eluyente (Experimentos desde AL1 hasta AL3). Sólo el

ensayo AL4 tuvo como fin, la separación de los ETR más ligeros que el Nd, empleando este agente.

El α -HIBA, estuvo destinado solamente a la separación de Y algunos ETR más pesados que el Nd. En este sentido, se seleccionaron aquellas condiciones (Experimento AH1) que han sido comúnmente recomendadas⁶⁻⁸ como las más adecuadas. Por otra parte, se estableció el valor de carga de ETR sorbida en la columna, que permitiera obtener la mayor sensibilidad posible durante la determinación final de los ETR analizados.

TABLA I
Factores estudiados en la separación

Agente (mol/L)	Experimento	Tamaño de grano (μ m)	Carga de ETR fijada en la columna		Dimensiones de la columna			pH	Velocidad (mL/min)
			ETR (Nd) (mg)	(%)*	h (cm)	d (cm)	h/d		
Acido cítrico (0,25)	AC1	13	0,81 (0,20)	1,1	6	0,4	15	3,0	0,2
	AC2		0,81 (0,20)	1,1	6	0,4	15	2,7	0,2
	AC3		0,20 (0,05)	1,0	6,4	0,2	32	3,0	0,2
	AC4		0,20 (0,05)	1,0	6,4	0,2	32	2,7	0,2
	AC5	38-74	20,00 (19,00)	6,7	24	0,4	60	2,9	0,8
	AC6		20,00 (19,00)	6,7	24	0,4	60	2,8	0,8
	AC7		20,00 (19,00)	6,7	24	0,4	60	2,75	0,8
	AC8		14,40 (13,80)	4,8	24	0,4	60	2,8	0,8
	ACS		14,50 (14,30)	4,9	24	0,4	60	2,8	0,8
Acido láctico (0,5)	AL1	38-74	4,80 (0,90)	1,6	24	0,4	60	3,5	0,8
	AL2		4,80 (0,90)	1,6	24	0,4	60	3,2	0,8
	AL3		4,80 (0,90)	1,6	24	0,4	60	3,15	0,8
	AL4		14,70 (14,40)	4,9	24	0,4	60	3,2	0,8
Acido α -HIBA (0,15)	AH1	13	0,89 (0,73)	1,2	6	0,4	15	4,4	0,2
	AH2		3,90 (3,81)	5,2	6	0,4	15	4,4	0,2
	AH3		10,31 (10,05)	13,6	6	0,4	15	4,4	0,2
	AH4		20,45 (20,36)	27,5	6	0,4	15	4,4	0,2
	AHS		20,40 (20,32)	27,5	6	0,4	15	4,4	0,2

* correspondiente al porcentaje intercambiado de la capacidad total de la resina.
h/d altura/diámetro (de la columna).

Los cromatogramas de elución se obtuvieron mediante el procedimiento siguiente: Una vez efectuado el proceso de sorción de los ETR a partir de las soluciones sintéticas o semisintéticas, la resina se lavó con agua hasta pH neutro y a continuación, se hizo pasar la solución del agente acompañante recogiendo fracciones que fueron analizadas mediante desarrollo de color con arsenazo III ($\delta = 655$ nm).¹³ En los eluatos donde se detectó señal, se añadió solución de CaCl₂ y se efectuó una precipitación con ácido oxálico. Los ETR coprecipitados se identificaron por FRXDE. Con los datos anteriores, se calcularon además, los valores de los coeficientes de distribución (K_d) y de separación (α)³ según:

$$K_d = (V_{m\acute{a}x.} / A) - \delta_i$$

donde:

$V_{m\acute{a}x.}$ volumen del máximo de elución (mL) para un elemento dado.

A área del acolumna (cm²).

h altura del lecho de la resina (cm).

δ_i coeficiente de volumen libre de columna (= 0,379 para las resinas utilizadas en este trabajo).

$$\alpha = K_{d(k)} / K_{d(k-1)}$$

donde:

k y k-1 se refieren a dos elementos sucesivos.

En algunos experimentos, la elución de los elementos más ligeros, se efectuó elevando el valor de pH o empleando una solución de EDTA (0,025 mol/L, pH = 8,4), con el objetivo de disminuir el tiempo total de la separación.

Las determinaciones cuantitativas incluyeron, tanto el análisis del macrocomponente (Nd), como de las impurezas de ETR. En el primer caso, se emplearon dos métodos: valoración con solución de EDTA¹⁴ y espectrofotometría directa en medio EDTA ($\lambda = 795$ nm).¹⁵ En el segundo, se desarrollaron dos procedimientos diferentes: espectrofotometría con arsenazo III ($\lambda = 655$ nm), previa separación cromatográfica.

tográfica, utilizando las mejores condiciones obtenidas en este trabajo y FRXDE, previa separación de los elementos de interés del macrocomponente por cromatografía de intercambio catiónico de medio ácido cítrico ($h = 20\text{ cm}$ y $d = 0,7\text{ cm}$). (La determinación instrumental directa no fue posible debido a interferencias espectrales y baja sensibilidad). A $\text{pH} = 2,9$, se colectó una primera fracción en la que estaba presente el Y y los ETR más pesados que el Nd y posteriormente, una segunda que contenía el macrocomponente. Finalmente, el Pr, Ce y La se eluyeron a $\text{pH} = 3,5$. La carga total de ETR fijada en la columna fue de $27,8\text{ mg}$. Para la selección de estas condiciones, se tuvieron en cuenta, tanto experiencias anteriores,^{11,12} como los resultados obtenidos con ácido cítrico en este trabajo. Previo a la preparación de las tabletas de medición, se realizó un proceso de separación del agente acomplejante por intercambio catiónico a menor pH (1,5), después de lo cual, la solución resultante se evaporó a sequedad y el residuo se mezcló con H_3BO_3 y se prensó. Se utilizó el método del estándar externo¹⁶ con una muestra de referencia [consistente en una pastilla de ácido bórico de 2 g con Ca ($400\text{ }\mu\text{g/g}$); Sr ($20\text{ }\mu\text{g/g}$); Y, Gd, Eu, Sm, Pr, Ce

($100\text{ }\mu\text{g/g}$ respectivamente) y La ($120\text{ }\mu\text{g/g}$)], preparada a partir de soluciones patrones de ETR. La excitación se llevó a cabo con una fuente de Am-241 ($1\text{ }110\text{ MBq}$). Los tiempos de medición fueron de $50\text{ }00\text{ s}$.

RESULTADOS Y DISCUSION

Separaciones cromatográficas

El primer grupo de ensayos con ácido cítrico (desde AC1 hasta AC4) mostró que con este agente es posible separar el Y, Gd, Eu y Sm del Nd, aunque no entre sí (para ningún caso) (Tabla II). A pesar de que los valores de K_d aumentaron al disminuir el pH de la solución eluyente, los valores de α se mantuvieron prácticamente constantes (Tabla III). Con respecto a los experimentos desde AC5 hasta AC7, la separación completa del Pr, Ce y La del Nd, se obtuvo a $\text{pH} = 2,75$ (Experimento AC7). Sin embargo, desde el punto de vista de la rapidez del análisis, la variante AC8 [mayor valor de pH y menor carga de ETR (Fig. 1)] mostró ser mejor, aunque en estas condiciones, no se logró la separación completa del par Nd-Pr.

TABLA II
Coeficientes de distribución (K_d) para cada elemento de la curva de elución

Experimento	Y	Gd	Eu	Sm	Nd	Pr	Ce	La
AC1	—	7,6	—	7,6	13	—	26	—
AC2	—>	136—>	—	138	>148—>	—	209	—
AC3	—	7,6	—	7,6	13	—	26	—
AC4	—8	3—8	—	3	138	—	>243	—
AC5	—	—	—	—	36	53	80>	109
AC6	—	—	—	—	53	76	172	>211
AC7	—	—	—	—	164	>265	>301	>333
AC8	—	—	—	—	84	>126	>167	>201
AL1	5,6	8,2	—	11	16,5	—	30—	—
AL2	31	68	—	102	>166	—	>203	—
AL3	71	136	—	187	>295	—	>327	—
AL4	—	50,3	—	63,5	>104	>148	>176	—
AH1	2,7	6,3	1015	,3	45	—	—	—
AH2	3,1	6,5	1017	,7	>42	—	—	—
AH3	3,2	6,1	8,4	14,5	>30	—	—	—
AH4	3,3	6,07,	8	12,4	>30	—	—	—

En cuanto al ácido láctico, se puede plantear que a $\text{pH} < 3,5$ (Experimentos desde AL1 hasta AL3), los ETR pesados, se separaron el Nd y el Y, Gd, Eu y Sm. Como era de esperar, pudo apreciarse además (Tablas II y IV), que la variación de pH de 3,5 a 3,15 influye significativamente sobre los valores de K_d , aunque no así sobre los coeficientes α . Sin embargo, en ningún caso se pudo obtener una separación individual completamente efectiva. Con respecto al empleo de este agente para la separación individual de los ETR más ligeros que el Nd, los resultados del experimento AL4 mostraron por su similitud a los correspondientes al ensayo AC8, que este ácido pudo haber sido utilizado con tal objetivo, sin embargo, la poca reproducibilidad observada en el proceso cromatográfico condujo a desechar este eluyente.

Según se ha explicado,⁸ lo anterior pudiera estar relacionado con la dimerización de este agente y el ataque de microorganismos a la solución.

El estudio con α -HIBA (Experimentos desde AH1 hasta AH4) mostró que a $\text{pH} = 4,4$ se obtiene una buena separación entre Y, Gd, Eu y Sm. Por otra parte, los valores de K_d y α para dichos experimentos prácticamente no variaron con el aumento de la carga de ETR en la columna (Tablas II y V), manteniéndose para todos los casos una separación nítida de los picos de elución. Las condiciones más propicias, en cuanto a la sensibilidad de la determinación final fueron las del experimento AH4 (Fig. 2), en el cual fue utilizada la máxima carga.

TABLA III
Coefficientes de separación (α) para dos elementos vecinos en la curva de elución empleando ácido cítrico

Experimento	Gd-Sm	Sm-Nd	Nd-Ce	Nd-Pr	Pr-Ce	Ce-La
AC1	1,00	1,71	2,00			
AC3	1,00	1,71	2,00			
AC4	1,00	1,70	>1,76			
AC5	—	—	—	1,50	1,51	>1,36
AC6	—	—	—	1,43	2,30	>1,23
AC7	—	—	—	>1,62	—	—
AC8	—	—	—	>1,50	—	—

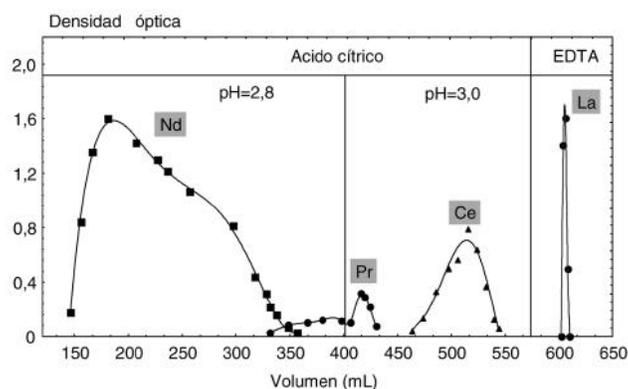


Fig. 1. Separación cromatográfica de ETR ligeros presentes en oxalato de Nd. Experimento AC8.

TABLA IV
Coefficientes de separación (α) para dos elementos vecinos en la curva de elución empleando ácido láctico

Exp.	Y-Gd	Gd-Sm	Sm-Nd	Nd-Ce
AL1	1,501,	34	1,501,	82
AL2	2,201	,50	>1,63	—
AL3	1,92	1,40	>1,60	—
AL4	—	1,301,	64	—

TABLA V
Coefficientes de separación (α) para dos elementos vecinos en la curva de elución empleando α -HIBA

Exp.	Y-Gd	Gd-Eu	Eu-Sm	Sm-Nd
AH1	2,33	1,60	1,53	2,94
AH2	2,101,	50	1,77	>2,40
AH3	1,91	1,40	1,73	>2,10
AH4	1,82	1,30	1,60	>2,42

En resumen, para la separación de algunas impurezas de ETR presentes en el oxalato de neodimio, se seleccionaron las condiciones de los experimentos AH4 y AC8 (para los ETR más pesados y ligeros que el Nd respectivamente).

Determinaciones

El valor medio para el contenido de Nd en el material de interés fue de $(35,2 \pm 1,0)$ %. Este resultado constituye un

valor promedio general, pues el análisis de varianza simple efectuado¹⁷ a los resultados de los dos métodos aplicados, mostró que sus medias eran homogéneas ($\alpha = 0,05$).

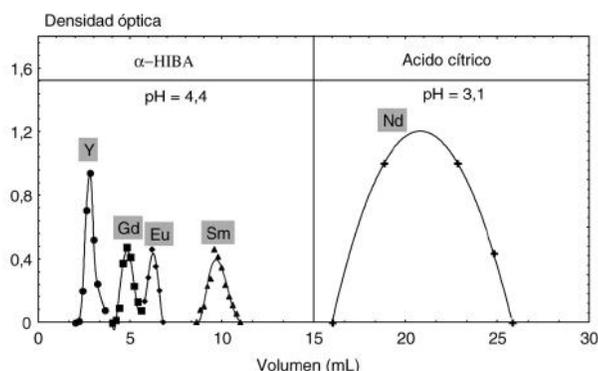


Fig. 2. Separación cromatográfica de Y y ETR pesados presentes en oxalato de Nd. Experimento AH4.

Las determinaciones espectrofotométricas de algunas impurezas de ETR en el compuesto analizado, se efectuaron en medio α -HIBA y ácido cítrico respectivamente, ya que como fue expuesto anteriormente, éstos fueron los agentes eluyentes adecuados para lograr su separación. En estas condiciones y con ayuda de soluciones sintéticas, se realizaron las pruebas de adición-recobrado para evaluar la eficiencia de todo el procedimiento que incluye la separación cromatográfica y la determinación espectrofotométrica (Tabla I, experimentos ACS y AHS). Los resultados demostraron (Tabla VI), que la recuperación de todos los elementos de interés, exceptuando al praseodimio, es aproximadamente del 100 %. En el caso de este, se obtuvo un valor del 67 %, ya que eluye parcialmente junto con el Nd (Fig. 1). Esto se tuvo en cuenta para la posterior determinación del elemento en el oxalato.

Se comprobó que los resultados de los análisis de las impurezas por espectrofotometría y FRXDE de ETR en el compuesto de Nd, concordaron satisfactoriamente (Tabla VII) (esto se realizó en los casos posibles, aplicando un análisis de varianza para $\alpha = 0,05$)¹⁷ y que no superan el 0,31 %.

La reproducibilidad reportada por FRXDE para el Sm y La, sobrepasa el 20% (expresada como intervalo de confianza relativo, Δx_r), lo cual está motivado por la cercanía de los valores de concentración obtenidos a los límites de detección (LD) (Tabla VIII). En cuanto al método espectrofotométrico, su reproducibilidad es satisfactoria, ya que para la mayoría de los análisis, esta magnitud no superó el 10% (expresada también como Δx_r).

TABLA VI
Determinación de ETR en soluciones sintéticas

Experimento	ACS				AHS			
ETR presente	Pr	Ce	La	Y	Gd	Eu	Sm	
Cantidad adicionada (µg)	53	36	58	10	109,	6	24	
Cantidad determinada (µg)	35,40 ± 3,29 n=1 0	35,90 ± 1,67 n=1 1	57,41 ± 1,83 n=1 1	10,22 ± 0,60 n=5	10,03 ± 0,51 n=5	10,00 ± 2,00 n=5	23,55 ± 0,69 n=5	

$\alpha = 0,05$; n Determinaciones.

TABLA VII
Determinación de algunas trazas de ETR presentes en oxalato de Nd (µg/g)

ETR	Y		Gd		Eu		Sm		Pr		Ce		La	
	EFEFEFEF								EF		EF		EF	
\bar{X}	172	166	89	<LD	<LD	<LD	377	448	1 535	1 771	<LD	<LD	<LD	124
ΔX	15	21	8	—	—	—	38	105	104	180	—	—	—	32
n	887		—	—	—	—	75	—	6	8	—	—	—	3

ΔX intervalo de confianza ($\alpha = 0,05$); n Determinaciones. Métodos: espectrofotométrico (E) y FRXDE (F).

TABLA VIII
Límites de detección (µg/g)

YG	d		Eu		Sm		Pr		Ce		La		
EF	EF		EF		EF		EF		EF		E	F	
12	0,5	20	200	19	220	91	233	70	63	100	53	78	30

Métodos: espectrofotométrico (E) y FRXDE (F).

El cálculo de los LD de los métodos de FRXDE y espectrofotométrico, se realizó empleando el criterio $18 \cdot 3 \sqrt{F}$ (F: conteos de fondo registrados, $t_{med} = 50 \cdot 00$ s) y la expresión ¹⁹:

$$Y_{min.} = D \cdot O_B + 3 S_B$$

donde:

$Y_{min.}$ señal mínima.

DO_B densidad óptica del blanco (n = 10).

S_B desviación estándar del blanco.

Utilizando las relaciones entre la concentración del elemento y la señal correspondiente ($Y_{min.}$), así como los factores de dilución, se pudieron evaluar las concentraciones mínimas que pueden ser determinadas en el oxalato de Nd. Pudo apreciarse (Tabla VIII) que los LD obtenidos por FRXDE para los ETR más pesados que el Nd (Gd, Eu, Sm) son relativamente altos en comparación con los correspondientes al otro método, siendo a la inversa para el caso de los ETR más ligeros (Pr, Ce, La) y e IY.

CONCLUSIONES

Se desarrollaron dos métodos que incluyen la espectrofotometría con arsenazo-III y la FRXDE los cuales permiten determinar algunos ETR presentes en oxalato de Nd, con exactitud y reproducibilidad satisfactorias.

Se elaboraron procedimientos de separación individual de ETR previos a su determinación, que emplean el α -HIBA y el ácido cítrico para los ETR pesados y ligeros respectivamente.

BIBLIOGRAFIA

1. Maquieira A., Elmahadi H. and Puchades R. *J. Anal. At. Spectrom.*, **11**, 99, 1996.

2. Takeuchi H. New Piezoelectric Materials for Ultrasonic Transducers. Proceeding of the Sixth Int. Meeting on Ferroelectricity. Kobe, 36, 1985.

3. Hubicki Z., Hubicka H. and Olszak M. *Hydrometallurgy*, **40**, 181, 1996.

4. Hubicki Z., Hubicka H. and Olszak M. *Hung. J. Ind. Chem.*, **23**, 5, 1995.

5. Zhang S.-X., Murachi S., Imasaka T. and Watanabe M. *Anal. Chim., Acta*, **314**, 193, 1995.

6. Hohlein G., Voller H. and Wienlander W. *Radiochim. Acta*, **11**, 172, 1969.

7. Elchuk S. and Cassidy R. M. *Anal. Chem.*, **51**, 14 34, 1979.

8. Marhol M. Ion exchangers in analytical chemistry. Academia, Praga, 60-68, 209-225, 1982.

9. Yamabe T. and Hayashi T. *J. Chrom.*, **76**, 213, 1973.

10. Hayashi T. and Yamabe T. *J. Chrom.*, **87**, 227, 1973.

11. Lam P. Estévez J.R., Benítez J.C., Alfonso L., Dolores D. y Leyva R. Separación y determinación individual de La, Ce, Pr y Ce en minerales de TR y productos de su elaboración. Memorias MINE-METAL '91, La Habana, noviembre, 1991.

12. Estévez J., Fías D., Oropesa P., Lam P., Valdés M, Domínguez P. y Díaz J. *Revista Copaquí*, **15**, 518, 1995.

13. Upor E., Mohai M. and Novák G.Y. Photometric Methods in Inorganic Trace Analysis, Akadémiai Kiadó, Budapest, 198-213, 1985.

14. Métodos complexométricos de valoración con Titriplex. E. Merck. A. G. Darmstadt, 1962.

15. Sandell E. B. Colorimetric determination of traces of metals. Interscience Publishers, Inc., New York, 742-749, 1958.

16. Van Grieken R. and Markowiz A.A. Handbook of X-Ray Spectrometry. Methods and techniques. Marcel Dekker Inc., New York, 1993.

17. Alpizar J., Iglesias M. y López R. Introducción a la elaboración matemática de los resultados. Universidad de la Habana, 53-112, 1990.

18. Currie L. A. *Anal. Chem.*, **40**, 586, 1968.

19. Long G..L. and Winefordner J.D. *Anal. Chem.*, **55**, 712A, 1983.