

DETERMINAÇÃO SIMULTÂNEA E DIRETA DE EURÓPIO E ITÉRBIO EM COMPOSTOS DE TERRAS RARAS POR VOLTAMETRIA COM ELETRODO DE GOTA PENDENTE DE MERCÚRIO:

Fátima Maria Sequeira de Carvalho, Laura Tognoli Atalla e Alcídio Abrão  
Departamento de Engenharia Química - MQU  
Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares (CNEN/SP)  
Caixa Postal 11.049 - Pinheiros  
São Paulo, SP, Brasil

ABSTRACT

Simultaneous determination of europium and ytterbium by voltametry with hanging mercury drop electrode, using  $\text{NH}_4\text{Cl}$  0,1M as supporting electrolyte and pH from 2 to 3 is described. Within this pH range values of peak potentials are  $E_p(\text{Yb}) - 0.97$  to  $- 1.00\text{V} \times \text{SCE}$  and  $E_p(\text{Eu}) - 0.66$  to  $- 0.72\text{V} \times \text{SCE}$ .

Besides good precision and sensitivity which allows determinations of approximately  $10^{-6}\text{M}$  for europium and  $10^{-5}\text{M}$  for ytterbium, in the electrolytic cell, the method here described shows the advantage of low cost as compared to more commonly used techniques as atomic absorption spectrophotometry or optic emission spectrometry. Furthermore, the present method does not require previous chemical separation of europium or ytterbium present in mixtures of other lanthanides.

INTRODUÇÃO

Európio é um lantanídeo que exibe estado de oxidação(II) relativamente estável em solução aquosa. A reação eletrolítica do  $\text{Eu(III)}$  a  $\text{Eu(II)}$  no eletrodo de mercúrio tem sido alvo de muitas investigações. Outro lantanídeo que apresenta redução ao estado (II) no eletrodo de mercúrio é o itérbio. Este apresenta menor sensibilidade à análise voltamétrica, comparado ao európio e não tem sido objeto de muitos estudos por esta técnica.

Laitinen e Taebel<sup>(1)</sup> já haviam estudado a determinação de európio e itérbio por polarografia com eletrodo gotejante de mercúrio. Kinard e Philp<sup>(2)</sup> apresentam polarogramas convencionais de  $\text{Eu(III)}$  em vários eletrólitos suporte. Onstott<sup>(3)</sup> Discute a polarografia de európio com EDTA, Fletcher e Curran<sup>(4)</sup> mostram a determinação voltamétrica do európio com eletrodo de hexaborato de lantânio. Em trabalho anterior estudou-se EDTA e cloreto de amônio como

eletrólitos suporte<sup>(5)</sup>.

No presente trabalho apresenta-se estudo do comportamento de Eu(III) e de Yb(III) em cloreto de amônio 0,1 M em diferentes pH, concentrações e velocidades de varredura, com eletrodo de gota pendente. Mostra-se ainda a vantagem da determinação simultânea e direta destes dois elementos em compostos de terras raras como análise rotineira no controle do fracionamento dos lantanídeos.

### EXPERIMENTAL

Reagentes : Prepararam-se as soluções de eletrólito suporte por dissolução de cloreto de amônio em água destilada para se ter solução 0,1M. Prepararam-se os padrões de európio e itérbio dissolvendo-se os respectivos óxidos, espectrograficamente puros, com HCl. Evaporaram-se as soluções até quase secura para a remoção do excesso de ácido e retomou-se o resíduo com água destilada.

Aparelhagem : Utilizou-se um analisador polarográfico PAR, modelo 174A, acoplado a um registrador Omnigraphic, da Houston Instrument. Como eletrodo de referência, o de calomelano saturado (ECS) e como auxiliar um fio de platina.

Acertou-se o pH das soluções usando-se pHmetro Metrohm E396B.

Purificou-se o nitrogênio para a desaeração da solução borbulhando-o previamente em solução de cloreto de crômio-II. Manteve-se a ponte salina na qual se acha o ECS com solução de cloreto de potássio saturada.

Procedimento : Analisou-se previamente o eletrólito suporte,  $\text{NH}_4\text{Cl}$  0,1M, na célula polarográfica, varrendo-se o potencial de 0,0 a  $-1,5V_x$  ECS, para verificação da presença de possíveis impurezas. Corrigiram-se as alturas das correntes de pico obtidas nas reduções do európio e do itérbio subtraindo-se a corrente residual do eletrólito suporte.

Para a escolha de um valor adequado, variou-se o pH das soluções de 1 a 4. Acima deste intervalo existe a possibilidade de hidrólise das terras raras. Para cada pH registraram-se curvas  $i \times E$ .

Obtiveram-se ainda curvas de corrente em função do potencial para diferentes concentrações dos elementos e em diferentes velocidades de varredura.

Resultados : Na Figura (I) mostra-se a variação do potencial de pico em função do pH. Pode-se notar a diferença entre os potenciais de pico dos dois elementos, sempre superior a 0,2V. Enquanto o  $E_p(\text{Yb})$  aumenta com o pH, o

$E_p$  (Eu) diminui, aumentando a diferença entre ambos.

Pela linearidade nas figuras (II) e (III) vê-se que o processo eletroquímico de redução dos dois elementos é difusional.

Vê-se na figura (IV) a dependência linear entre a corrente de pico e a raiz quadrada da velocidade de varredura para o európio. Esta dependência se mostra linear, para o itérbio, apenas até uma velocidade de varredura de 10 mV/s, desviando-se de uma reta acima deste valor, como apresentado na figura (V). Como o processo é regido por difusão, como mostrado pela figura (III), esta falta de linearidade deve-se a uma etapa cinética lenta durante a redução do itérbio ao estado de oxidação (II).

Observa-se na figura (VI) a dependência entre o potencial de pico e a velocidade de varredura, a qual é mais acentuada para o európio.

Aplicação : Pesou-se 0,1 g de uma das frações obtidas na preparação de gadolínio puro por troca catiônica, com teor aproximado de 2 a 5% de Yb e teor de Eu não detectável por espectrografia óptica de emissão e pelo método descrito neste trabalho. Adicionou-se uma quantidade de HCl concentrado suficiente apenas para a dissolução da amostra. Adicionou-se 1 mg de Eu e levou-se a um volume de 10 mL com  $NH_4Cl$  0,1M, pH = 2.

À célula polarográfica contendo 4 mL do eletrólito suporte  $NH_4Cl$  0,1M, pH = 2, adicionou-se 1 mL da solução como preparada acima. O voltograma correspondente é mostrado na figura (VII).

Fez-se adição de padrão de 200  $\mu g$  de  $Yb^{3+}$  e 100  $\mu g$  Eu, para a determinação dos mesmos. A quantidade de  $Yb^{3+}$  encontrado na amostra foi de 2% e o Eu foi coincidente com o adicionado.

#### DISCUSSÃO E CONCLUSÃO

Fez-se a escolha de eletrólito suporte tomando-se como base os trabalhos da literatura (1), (6), (7). De acordo com os resultados, esse eletrólito mostrou-se adequado para a reação eletroquímica dos elementos em questão.

Pelas figuras (I) e (VI), pode-se notar que é possível trabalhar em qualquer pH e a qualquer velocidade de varredura, pois a diferença entre os potenciais de pico dos dois elementos é sempre superior a 0,2V, facilitando a de terminação simultânea dos mesmos. Entretanto, para os trabalhos rotineiros escolheu-se o pH entre 2 e 3, devido à menor possibilidade de hidrólise das terras raras e adotou-se uma velocidade de varredura de 5 mV/s por se mostrar a mais conveniente em vista da reação cinética lenta apresentada pelo itérbio nesse eletrólito suporte, como mostrado pela figura (V).

Para o intervalo de pH 2-3 os potenciais de pico do Eu variam entre - 0,66 a - 0,72V x ECS e os potenciais de pico do Yb, de - 0,97 a -1,00 V x ECS. Os valores de  $E_{1/2}$  encontrados na literatura (1), (6), (7) são superiores aos dos potenciais de pico encontrados neste trabalho. Esta variação se deve, provavelmente, ao fato de terem sido usados eletrólitos suporte com pH mais altos, visto que, de acordo com Pointeau et Bonastre<sup>(7)</sup>, o  $E_{1/2}$  e, conseqüentemente, o  $E_p$  variam com o pH.

Os resultados apresentados permitem concluir que o európio e o itérbio podem ser determinados em mistura de terras raras.

Nenhuma das terras raras interfere na análise do  $\text{Eu}^{3+}$ . Já quando se trata do  $\text{Yb}^{3+}$  o teor dos outros lantanídeos nem sempre é totalmente conhecido, pela dificuldade de uma análise completa. Pode-se afirmar, por exemplo, que quando a amostra contém uma alta concentração de cério há uma redução acentuada na onda do Yb, conforme nossa observação durante o desenvolvimento do trabalho. É preciso, pois, um cuidado especial com a presença de cério na determinação do itérbio.

Fizeram-se testes para a determinação de  $\text{Sm}^{3+}$ , pela adição do mesmo nas soluções analisadas durante a execução deste trabalho. Nas condições especificadas, não se obteve a onda de redução do  $\text{Sm}^{3+}$  antes da descarga de hidrogênio. A literatura (6), (7) indica outros eletrólitos suporte nas quais a de terminação desse elemento se torna possível.

O método vem sendo empregado rotineiramente para análises simultâneas de Eu e Yb em compostos de terras raras, apresentando boa sensibilidade e precisão. Atinge-se a sensibilidade de  $10^{-6}\text{M}$  para o európio e  $10^{-5}\text{M}$  para o itérbio, nas condições descritas neste trabalho.

#### BIBLIOGRAFIA

- (1) Laitinen, H.A. and W.A.Taebel, Europium and Ytterbium in Rare Earth Mixtures, Ind. and Engineering Chemistry, Analytical Edition, 13, 825 (1941).
- (2) Kinard, W.F. and Philp Jr., R.H. Electroanal.Chem. and Interf. Electrochem., 25, 373 (1970).
- (3) Onstott, E.I., J. Am Chem. Soc, 74, 3773 (1952).
- (4) Fletcher(III), K.S. and Curran, J., Analyt. Chem., 42, 1663 (1970).

- (5) Carvalho, F.M.S. e Abrão, A., Anais do IV Simpósio Brasileiro de Eletroquímica e Eletroanalítica, 203 (1984).
- (6) Kolthoff, M.I. and Lingane, J.J., "Polarography", Intersc. Publishers, N. Y.(1952).
- (7) Pointeau, R. et Bonastre, J., "Eléments de Polarographie", Masson & Cie(1970)