

DETERMINAÇÃO DE EURÓPIO POR VOLTAMETRIA COM ELETRODO DE GOTA PENDENTE DE MERCÚRIO.

Fátima Maria S. de Carvalho e Alcídio Abrão
Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares
IPEN-CNEN/SP - Caixa Postal 11.049 - Pinheiros - São Paulo

ABSTRACT

This paper describes the voltametric determination of europium by the mercury hanging drop electrode. The peak potentials are - 0.73 V vs SCE in 0.1M NH_4Cl at pH 5-6 and - 1.30 V vs SCE in 0.1M EDTA at pH 6-13. The sensitivity of the method is extremely high: $1:10^{-6}\text{M}$ in NH_4Cl and $3:10^{-7}\text{M}$ (aprox. 0.30 μg Eu in 6 mL cell solution) in EDTA as support electrolyte. The method is being routinely applied to the determination of europium in solutions and lanthanide oxides from fractionation experiments.

INTRODUÇÃO

A necessidade de se fazer o controle analítico em número razoavelmente grande de soluções e óxidos resultantes da separação e purificação dos lantanídeos individuais nos levou a uma busca sistemática de métodos para a sua determinação. Entre os métodos escolhidos, por serem factíveis em nossos laboratórios e por sua simplicidade, citam-se a espectrofotometria molecular, espectrofluorimetria em soluções ácidas e em meio carbonato de potássio, espectrofluorimetria em matrizes sólidas de óxido de ítrio e vanadato de ítrio, bem como por absorção atômica em forno de grafita. A escolha de qualquer dos métodos citados depende do tipo de lantanídeo, sua concentração e presença das outras terras raras.

Nos laboratórios do IPEN-CNEN/SP tem-se feito uso frequente do método espectrofluorimétrico para a determinação de algumas terras raras (2,3). Traços de terras raras são coletados de soluções de urânio e determinadas com elevada sensibilidade por espectrofluorimetria em matriz sólida de óxido e vanadato de ítrio, atingindo-se os limites de 0,4 e 0,02 μg Eu/g Y, respectivamente (2). Algumas terras raras também podem ser determinadas espectrofluorimetricamente em solução aquosa, como é o caso dos carbonatocomplexos aniônicos. Tb e Eu em carbonato de potássio formam complexos que apresentam intensidade de fluorescência bem maior que em meio ácido. Determinou-se 0,5 μg Eu/mL de solução 3M em K_2CO_3 quando puro e sua determinação em óxidos de Gd e Sm pode atingir o limite de 3% Eu/Gd e a partir de 5% Eu/Tb (3).

É bem conhecido que diversas terras raras na mesma matriz podem interagir e, desta maneira, afetar seriamente sua determinação, como é o caso da análise por luminescência. Este tipo de interferência das próprias terras raras depende do tipo de íon, da concentração e do tipo de matriz. Em alguns casos especiais pode-se determinar európio em baixíssimos teores, por fluorescência (emissão de 614nm) (3).

A determinação de lantanídeos de alta secção de choque

em urânio por absorção atômica em forno de grafita alcança os seguintes limites de determinação ($\mu\text{g In/g U}$): Eu 0,01, Gd 0,5, Sm 0,1 e Dy 0,002⁽⁶⁾.

No fracionamento das terras raras geralmente não se exploram as variações dos estados de valência, fazendo-se o fracionamento no estado trivalente. Eu-III pode ser facilmente reduzido a Eu-II e Ce-III pode ser oxidado a Ce-IV. Há muitos anos, para a determinação dos lantanídeos, procurou-se explorar esta propriedade do európio por determinação polarográfica. Além do Európio também samário e itérbio podem ser determinados voltametricamente com eletrodo de mercúrio, no qual se reduzem ao estado de valência II. A onda polarográfica do európio é bem definida, prestando-se, pois, para finalidades analíticas.

Laitinen e Taebel⁽⁵⁾ sugeriram a determinação polarográfica do európio em meio a NH_4Cl 0,1 M como eletrólito suporte, no qual a onda do európio é reversível. O ácido etilenodiamino-tetraacético (EDTA) forma um complexo bastante estável com o európio, servindo também como eletrólito suporte para a sua determinação, em pH variando de 6,0 a 13,6⁽⁷⁾.

Neste trabalho, desenvolvido como contribuição à determinação de európio em meio a outras terras raras em frações de separação individual de lantanídeos no IPEN-CNEN/SP, apresenta-se a determinação voltamétrica de európio usando-se um eletrodo de gota pendente de mercúrio nos dois eletrólitos suportes supracitados. A nítida vantagem reclamada pelos autores, em comparação ao clássico método polarográfico, é a maior sensibilidade, podendo-se atingir concentrações na solução de medida tão baixas quanto $3 \cdot 10^{-7}$ M em Eu.

PARTE EXPERIMENTAL

Equipamento

Polarógrafo modelo 174, Princenton Applied Research (PAR) com registrador omiographic, serie 2000, Houston Instrument, Célula Polarográfica, eletrodo de referência de calomelano saturado (ECL), eletrodo de platina e eletrodo de gota pendente de mercúrio, bem como condições de tratamento do mercúrio e do nitrogênio já foram descritos anteriormente^(1,4,8).

Reagentes

EURÓPIO - Pesou-se o óxido de európio espectrograficamente puro, dissolvendo-o depois com ácido clorídrico a quente e preparando-se uma solução padrão. A partir desta prepararam-se as demais soluções por diluição diretamente em balões volumétricos de tal modo que as mesmas eram 0,1 M em NH_4Cl ou 0,1 M em EDTA.

TERRAS RARAS - Os óxidos a serem analisados foram dissolvidos com HCl adicionando-se algumas gotas de água oxigenada, evaporando-se até quase secura e retomando-se com cloreto de amônio ou com EDTA, conforme a determinação. Nas soluções provenientes da unidade de fracionamento de terras raras, eluídas já com EDTA, faz-se o controle do pH e em seguida a determinação voltamétrica.

EDTA - EDTA PA adquirido no comércio local apresentou contaminação de cádmio, o qual interfere na determinação do európio. Por esta razão sofreu o seguinte tratamento. A partir de uma solução do sal dissódico fez-se a cristalização do EDTA por adição de ácido clorídrico até pH 1,0-1,2. Filtrou-se e redissolveu-se o EDTA com NH_4OH , precipitando novamente. Filtrou-se e lavou-se com etanol, acetona e finalmente éter, deixando-o secar em temperatura ambiente por 24 horas e depois secando-o em estufa a 110°C . Preparou-se uma solução 0,1 de EDTA por dissolução com NaOH e acertando-se o pH final entre 8 e 9.

Determinação Voltamétrica do Európio

À célula polarográfica adicionam-se 5 mL do eletrólito suporte desejado (NH_4Cl ou EDTA) e 1 mL da solução a analisar. Passa-se o nitrogênio durante 3 minutos. Retirado o tubo borbulhador mantém-se a atmosfera de nitrogênio durante o registro da curva. Faz-se a varredura de potencial. Após o registro de curva adiciona-se um volume conhecido de solução padrão de európio e repete-se o registro. Traça-se o gráfico com três adições de padrão. A cada registro troca-se a gota de mercúrio. O parafuso micrométrico que controla as gotas de mercúrio é usado para que todas elas tenham a mesma área.

As Figuras I e II apresentam os voltamogramas para a determinação de európio com eletrodo de gota pendente de mercúrio, com eletrólito suporte NH_4Cl 0,1M e EDTA 0,1M, respectivamente. No primeiro caso o potencial foi varrido de - 0,5 a - 0,9 vs. ECS, apresentando um potencial de pico em aproximadamente - 0,73 V vs ECS. No caso do EDTA varreu-se o potencial de - 1,1 a - 1,5 V vs ECS, apresentando-se o potencial de pico em torno de - 1,30 V vs ECS. A velocidade de varredura foi de 10 mV/s.

DISCUSSÃO E CONCLUSÃO

Usando-se NH_4Cl 0,1M como eletrólito suporte obtém-se uma onda muito bem definida, mas requer um controle mais rígido de pH, o qual deve estar entre 5 e 6. Interferem nesta determinação todos os elementos que apresentam potencial de meia onda próximos a - 0,67 V vs ECS (Cd^{2+} e Pu^{2+}). Neste eletrólito suporte conseguiu-se boa resolução da onda a partir de concentrações $3 \cdot 10^{-7}$ M em Eu (aprox. 0,30 μg Eu em 6 mL na célula).

Usando-se EDTA como eletrólito suporte também obteve-se excelente resolução da onda a partir de 1 μg Eu/mL na célula ($1 \cdot 10^{-6}$ Eu). Para este eletrólito suporte o potencial de pico é de aproximadamente - 1,30 V vs ECS, para a faixa de pH 6-13, o que é mais vantajoso do que no caso do cloreto de amônio. Acrescente-se ainda a vantagem de se poder fazer a análise diretamente nos eluídos da coluna de fracionamento (eluição com EDTA). Interferem nesta determinação os elementos que apresentam potencial de meia onda próximos a - 1,24 V vs ECS. Neste meio observa-se também o aparecimento da onda de descarga do hidrogênio, a qual não prejudica a determinação do európio.

Como recurso final, no caso de interferentes comuns, faz-se a precipitação das terras raras com ácido oxálico, obtém-se os

óxidos, os quais são analisados como descrito. Um interferente sério encontrado na parte experimental foi a presença de cádmio no próprio EDTA adquirido como PA, o qual requereu uma purificação complementar por dupla cristalização. Não interferem tório, zircônio e as demais terras raras.

A precisão dos resultados é boa para o controle rotineiro do processo de fracionamento dos lantanídeos. Para as soluções mais diluídas em európio o erro foi da ordem de 10%. Finalmente, a maior vantagem reclamada neste trabalho é a alta sensibilidade do método, mais sensível que o método polarográfico convencional, podendo-se determinar európio em soluções $1 \cdot 10^{-7} M$ na célula, mesmo na presença de outros lantanídeos, enquanto pela polarografia convencional requer-se uma concentração da ordem de $2 \cdot 10^{-3} M$. Exemplificando, num dos experimentos de fracionamento, fez-se a determinação de európio pelo método aqui descrito, encontrando-se os seguintes valores: frações N^os 36, 37 e 38: 0,0002% Eu em Gd_2O_3 de pureza acima de 90%; 0,0009, 0,0066 e 0,001% Eu em três frações de óxidos Sm_2O_3 de pureza acima de 99%. Estas frações foram obtidas a partir da solução de cletos mistos de terras raras, cujo teor em európio era de 0,16%, obtido também pelo método aqui descrito. Uma situação parecida já havia sido demonstrada pelos autores na determinação voltamétrica do urânio^(1,8).

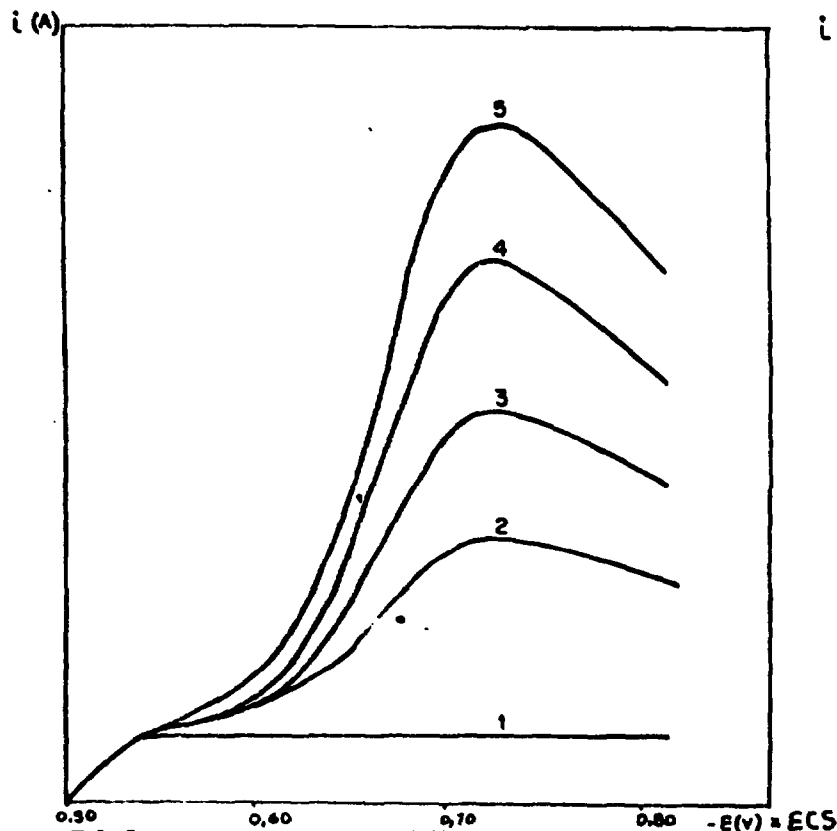


FIG. I Determinação Voltamétrica de Európio com EGPM
 1. Eletrólito suporte: NH_4Cl 0,1M
 2. Amostra
 3,4,5. Adições de padrão

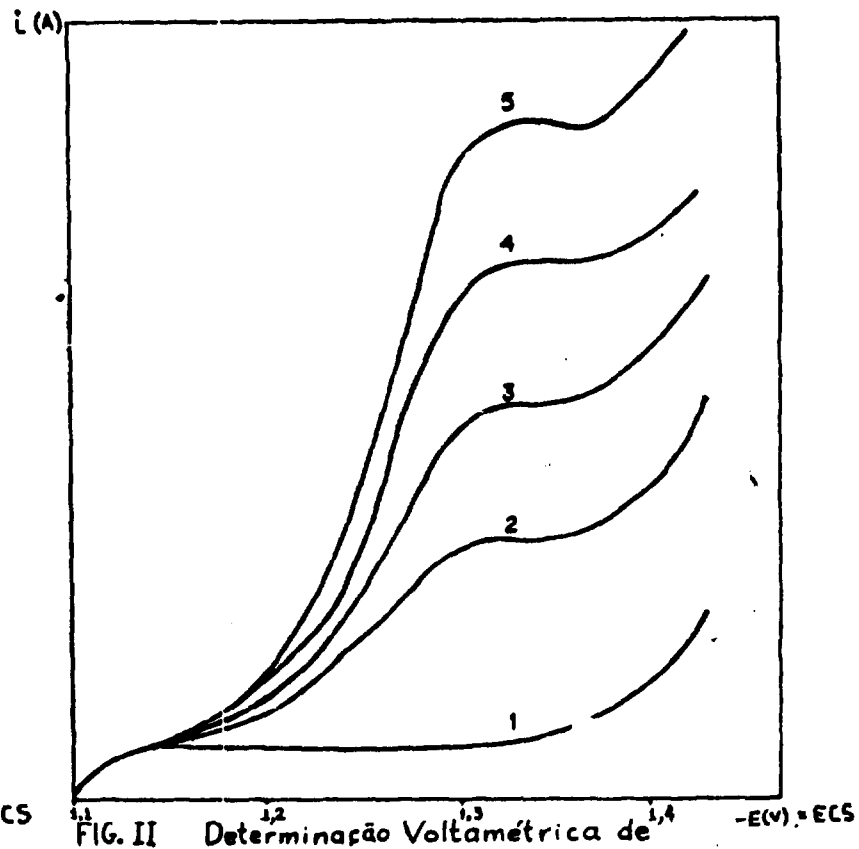


FIG. II Determinação Voltamétrica de Európio com EGPM
 1. Eletrólito suporte: EDTA 0,1M
 2. Amostra
 3,4,5. Adições de padrão

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- (1) - CARVALHO, F.M.S., e ABRÃO, A. - Determinação de Microquantidade de Urânio em Tório por Polarografia de Gota Pendente. XXIII Congresso Brasileiro de Química, 10-15 Out. 1982, Blumenau, Santa Catarina.
- (2) - CAZOTTI, R.I. and ABRÃO, ALCIDIO, Spectrofluorimetric Determination of Rare Earths in Uranium After Separation and Concentration of Total Lanthanides Onto an Alumina Column. Proceeding of the Tenth Rare Earth Research Conf., Conf-730402-Pl, Carefree, Arizona, 1973, pg. 1080-1090.
- (3) - DANTAS, E.S.K. and ABRÃO, ALCIDIO - Caracterização e Estudo da Determinação dos Carbonatos Complexos de Terras Raras por Espectrofluorimetria. XXIII Congresso Brasileiro de Química, 10-15 Out. 1982, Blumenau, Santa Catarina. Publicação IPEN (no prelo).
- (4) - FERREIRA, J.B.C., CARVALHO, F.M.S., ABRÃO, ALCIDIO - Separação de Urânio e Outros Metais em Ácido Fosfórico Comercial por Troca Iônica e Determinação Voltamétrica do Urânio. XXIV Congresso Brasileiro de Química, 10-15 Out. 1983, São Paulo.
- (5) - LAITINEN, H.A. and TABEL, W.A., Ind. Eng. Chem. Anal. Ed. 13, 825 (1941).
- (6) - MODENESI, C.R. e ABRÃO, ALCIDIO - Determinação de Gd, Sm, Eu e Dy em Compostos de Urânio por Espectrofotometria de Absorção Atômica em Forno de Grafita. XXIV Congresso Brasileiro de Química, 10-15 Out. 1983, São Paulo.
- (7) - ONSTOTT, E.I. - Polarography of Ethylenediaminetetraacetate Complexes of Europium, J.Am. Chem. Soc., 74, 3773-3776 (1952).
- (8) - SEQUEIRA, F.M.C. e ABRÃO, ALCIDIO. " Determinação de Urânio em Materiais Fosfatados por Polarografia de Gota Pendente ". III Simpósio Brasileiro de Eletroquímica e Eletroanalítica, S. Carlos, Abril, 1982.