

Determinación de tierras raras en muestras minerales mediante ICP-OES previa separación con resina de intercambio catiónico y validación de la metodología

Determination of rare earths in mineral samples through ICP-OES previous separation with cation exchange resin and validation of the methodology

Juan Villalobos¹, Sebastián Olave¹, Cristian Nuñez¹ y Jorge Escudero¹
 Comisión Chilena de Energía Nuclear (CCHEN)
 jvillalo@cchen.cl

Resumen

Mediante la técnica de Espectrometría de Emisión Óptica con Plasma Acoplado Inductivamente (ICP-OES) se determinaron 12 elementos de tierras raras (TR) presentes en muestras de mineral Davidita obtenidas en los sectores de Sierra Aspera y Veracruz ubicados en la tercera región de Chile. La metodología de tratamiento de las muestras consistió de dos etapas: disolución del mineral a través de un digestor a presión y fusión de los residuos. Posteriormente se realizó una separación de los elementos mayores (Fe, Ti, Al, Ca, Mg y Na) de las TR a través del uso de Cromatografía de Intercambio Catiónico utilizando resina DOWEX 50W-X8+ 100-200 mesh. Para el análisis por ICP-OES se optimizaron las condiciones instrumentales de acuerdo a las longitudes de onda seleccionadas con el fin de detectar posibles interferencias entre los analitos de interés e interferencia de elementos mayores, encontrándose que es indispensable separar el Ti ya que interfiere fuertemente en algunas longitudes de onda de interés.

Palabras Clave: Intercambio catiónico, tierras raras, ICP-OES.

Abstract

By means of the Inductive Coupled Plasma Optical Emission Spectrometry (ICP-OES) technique, 12 rare earth elements (RT) were found in samples of Davidita ore obtained in the Sierra Aspera and Veracruz sectors located in the third region of Chile. The methodology of treatment of the samples consisted of two stages: dissolution of the mineral through a digester under pressure and fusion of the residues. Subsequently a separation of the major elements (Fe, Ti, Al, Ca, Mg and Na) from the TR through the use of Cation Exchange Chromatography using DOWEX 50W-X8 + 100-200 mesh resin was performed. For the ICP-OES analysis, the instrumental conditions were optimized according to the selected wavelengths in order to detect possible interferences between the analytes of interest and interference of major elements, finding that it is indispensable to separate the Ti as it interferes strongly in Some wavelengths of interest.

Keywords: Cationic Exchange, rare earths, ICP-OES.

¹ Comisión Chilena de Energía Nuclear (CCHEN). Departamento de Materiales Nucleares, Laboratorio de Análisis Químico.

² Universidad Tecnológica Metropolitana. Facultad de Ciencias Naturales, Matemáticas y Medio.

Introducción

Los elementos denominados Tierras Raras (TR) o Lantánidos lo conforman 15 elementos, los cuales presentan similitudes en sus propiedades químicas. Presentan números atómicos que van desde el 57 al 71 en la tabla periódica (Gambogi y Cordier, 2010). Dentro de este grupo también se consideran al Itrio y Escandio. Con excepción del Prometio (que se sintetiza a partir de la fisión del Uranio, Torio y Plutonio), todos los demás lantánidos se encuentran como óxidos metálicos contenidos en unos 25 minerales, los que se explotan económicamente a nivel mundial son la Bastnasita y Monacita

Se estima que las reservas mundiales de óxidos de TR son de 140 millones de toneladas (US Geological Survey, 2014), siendo China el mayor productor con el 95% de la producción Mundial. En Chile existen áreas con presencia de minerales portadores de TR, lo cual incentiva y genera interés por investigar métodos de concentración (Orrego, 1998; Swaminathan y Nair, 1989), como también la implementación de técnicas analíticas que permitan cuantificar la presencia de estos elementos en ciertos minerales.

Los procedimientos actualmente en uso para la recuperación de TR están dirigidos a la obtención de concentrados de TR a partir de minerales como la monacita [(Ce, La, Th) PO₄], bastnasita [(Ce, La)(F, OH)CO₃] y xenotimio [(YPO₄)₃]. Con respecto a los precios, estos varían de acuerdo a la pureza en que se presenten, destacándose elementos como el óxido de lutecio y el óxido de escandio con precios de US\$ 4.000 y US\$ 3.700 por kilo de concentrado respectivamente, ambos con pureza del 99,99% (Gambogi, 2011).

En el ámbito mundial las TR son elementos que gracias a sus propiedades físicas y químicas poseen aplicaciones en una serie de productos de última tecnología. Las aplicaciones más importantes se encuentran en la industria de cerámicos, catalizadores, iluminación, electrónica, medicina, metalurgia y energía nuclear, entre otras. El Cerio y el Erbio participan de la composición de aleaciones metálicas especiales, el Neodimio, Holmio y Disproso son necesarios en ciertos tipos de cristales de láser; el Samario es un componente esencial de los imanes permanentes más intensos que se conocen y que han abierto el camino, para la creación de

nuevos motores eléctricos; el Iterbio y el Terbio tienen propiedades magnéticas que se aprovechan en la fabricación de burbujas magnéticas y dispositivos ópticos-magnéticos, que sirven para el almacenamiento de datos en las computadoras. Un claro ejemplo de la alta demanda por tierras raras son las lámparas de bajo consumo; para cada lámpara se necesitan a los menos cinco gramos de tierras raras (National Appliance & Equipment Energy Efficiency Program, 2004).

Desde la década de los 90, la CCHEN en conjunto con otras entidades gubernamentales, han mostrado interés en el estudio de prospección y recuperación de Uranio y tierras raras. En el año 2000 se desarrolló un proyecto de recuperación de Lantano y Cerio en cooperación con ENAMI, a partir de minerales provenientes de prospectos ubicados en la III región de Chile.

Debido al interés de desarrollar este tipo de proyectos, se hace necesario contar con metodologías analíticas capaces de apoyar todos estos avances. Existen varias técnicas para la determinación de tierras raras, sin embargo, en el desarrollo de este trabajo, se utilizó ICP-OES, ya que es una técnica rápida y multielemental de análisis químico.

Parte Experimental

Los equipos utilizados fueron Espectrómetro de Emisión Óptica con Plasma Inductivamente Acoplado (ICP-OES), modelo: Optima 2100 DV (Perkin Elmer), con Nebulizador tipo gem cone y cámara ciclónica. Balanza analítica Mettler Toledo AT 261. Digestor a presión Berghof B, modelo DAB II y placa calefactora.

Los reactivos empleados fueron ácido nítrico, ácido clorhídrico, ácido perclórico, ácido fluorhídrico y peróxido de sodio todos de calidad p.a. Merck, soluciones estándar de tierras raras de 1000 mg L⁻¹ certificadas Spex, soluciones estándar Certipur Merck de 1000 mg L⁻¹ de Fe, Al, Ca, Ti, Mg y Na, resina Dowex 50W-X8 forma R-H⁺, 100 – 200 mesh, agua desionizada Milli Q, muestras de referencias Syenite Rock SY-2 y SY-3.

El procedimiento utilizado en la determinación consistió en dos etapas principales: Digestión de la muestra y separación de elementos mayores por cromatografía de intercambio catiónico.

Digestión de la muestra

En un digestor a presión fueron disueltos 0,5000 g de muestra en una mezcla de ácidos (3 mL HF, 1 mL HNO₃, 3 mL HCl), calentando a 180° C por 6 horas. La solución resultante que contiene residuos sólidos, fue trasvasijada a un vaso de teflón, calentando en placa calefactora hasta llevar a semisequedad. Después se adicionó una segunda mezcla de ácidos (7 mL HF, 5 mL HNO₃, 1 mL HClO₄) calentando por 3 horas. Nuevamente se llevó hasta semisequedad. Se disolvieron las sales y se aforó en matraz de 50 mL con HNO₃ 1 M, en el evento que quede residuo, la solución se filtra. La solución filtrada es guardada y el papel filtro con el residuo debe ser calcinado en cápsula de platino en un horno mufla a 950° C, para luego fundir con 0,40 g de peróxido de sodio durante una hora. Una vez enfriada la cápsula el material fundido es disuelto con HNO₃ 1 M, esta solución se junta con la soluciones obtenidas anteriormente, se reduce volumen y se afora en matraz de 50 mL con HNO₃ 1 M.

Separación de elementos mayores por cromatografía de intercambio catiónico en columna.

Con la finalidad de separar los elementos mayores que pueden generar algún tipo de interferencia en las longitudes de onda de los analitos de interés, un volumen de 20 mL de la solución obtenida de la disolución, fue adicionada en una columna de vidrio de 2 cm x 20 cm. la que contiene 10 g de resina Dowex 50W-X8+ previamente ambientada con solución de HNO₃ 5 M. Para eluir los elementos mayores se adicionaron 125 mL de HNO₃ 1 M, 20 mL de agua desionizada, 300 mL HNO₃ 2 M y finalmente 20 mL de agua desionizada con un flujo de 2 mL/min. La solución eluida se descartó.

Para recuperar las tierras raras retenidas en la columna se adicionaron 200 mL HNO₃ 5 M y el eluido se colectó en un vaso precipitado, se llevó a semisequedad, se redisolvió el residuo y aforó a 20 mL con HNO₃ 0.35 M (Chien *et al.*, 2006).

Las condiciones instrumentales para la determinación de tierras raras en ICP-OES se muestran en la Tabla N°1.

Tabla N° 1 Condiciones operacionales del plasma

Potencia RF	1300 W
Flujo gas auxiliar	0,2 L /min
Flujo bomba peristáltica	1,5 L/min
Flujo de Plasma	15 L/min
Flujo Nebulizador	0,8 L/min

Tabla N° 2: Longitudes de onda usadas.

Analito	Vista	Long. de Onda (nm)	Analito	Vista	Long. de Onda (nm)
La	Radial	398,852	Er	Radial	349,910
Ce	Radial	419,764	Yb	Radial	328,937
Pr	Radial	414,311	Lu	Radial	261,542
Nd	Radial	430,358	Y	Radial	324,227
Dy	Radial	353,170	Sc	Radial	361,383
Ho	Radial	345,600	Eu	Radial	381,967

Resultados y Discusión

En la implementación de esta metodología de análisis fue necesario estudiar las siguientes etapas

Estudio de interferencias espectrales entre analitos de interés

Usando soluciones de concentraciones conocidas de TR se examinó si existían interferencias entre los analitos de interés, se encontró que solamente mostraron interferencias el Pr y Sm.

Cuando una solución de 100 mg L⁻¹ de Ce fue analizada en la longitud de onda (λ) 390,844 nm del Pr se obtuvo una concentración de 24,5 mg L⁻¹ de Pr, confirmando una fuerte interferencia de Ce, por lo tanto, la determinación de Pr por esta longitud de onda fue descartada.

En el caso de Sm en ambas longitudes de onda 442,434 nm y 359,260 nm son fuertemente interferidas por el Ce y Gd. En 442.434 nm con una solución de 100 mg L⁻¹ de Ce se obtiene 0,5 mg L⁻¹ de Sm y en 359,260 nm con una solución de 2 mg L⁻¹ de Gd se obtiene 0,5 mg L⁻¹ de Sm, por lo tanto se descartó la determinación de este último elemento.

Tabla N° 3 Recuperación de tierras raras en columna de intercambio iónico.

Analito	Concentración adicionada mg L ⁻¹	Concentración obtenida mg L ⁻¹	Recuperación %	Z score
La	40,0	36,7	91,6	0,82
Ce	40,0	39,7	99,2	0,07
Pr	2,00	1,90	95,6	0,50
Nd	40,0	3,90	96,4	0,25
Dy	2,00	2,10	102	0,50
Ho	0,50	0,50	98,4	0,0
Er	2,00	2,00	98,1	0,0
Tm	0,20	0,50	235	15
Yb	2,00	1,90	94,1	0,5
Lu	0,50	0,51	102	0,0
Y	10,0	10,0	99,6	0,0
Sc	4,00	3,80	95,8	0,5
Eu	0,20	0,19	99,5	0,5

Tabla N° 4: Recuperación de tierras raras en columna de intercambio iónico en presencia de elementos mayores.

Analito	Concentración añadida mg L ⁻¹	Concentración obtenida mg L ⁻¹	Recuperación %	Z score
La	40,0	39,5	98,8	0,13
Ce	40,0	40,1	100	0,03
Pr	2,00	0,50	25,0	7,5
Nd	4,00	3,90	97,5	0,25
Dy	2,00	1,60	80,0	2,0
Ho	0,50	0,50	101	0,0
Er	2,00	2,20	112	1,0
Yb	2,00	2,10	103	0,5
Lu	0,50	0,40	81,8	2,0
Y	10,0	10,1	101	0,1
Sc	4,00	4,00	100	0,0
Eu	0,20	0,20	100	0,0

Estudio de interferencia de elementos mayores

Para evaluar la interferencia de los elementos presentes en altas concentraciones (Djingova y Ivanova, 2002), (Fe, Ti, Al, Ca, Mg y Na), soluciones de 1000 mg L⁻¹ de estos elementos fueron analizados en cada longitud de onda de los analitos en estudio.

El Ti interfiere fuertemente con las longitudes de onda de los siguientes analitos Pr ($\lambda = 414.311$ nm), Nd ($\lambda = 430.358$ nm) and Er ($\lambda = 349.910$ nm). Por otra parte se observa una pequeña interferencia del Fe, en las longitudes de onda de Yb ($\lambda = 328.937$ nm), Ce ($\lambda = 419.764$ nm) y Tb ($\lambda = 350.917$ nm), cuyas concentraciones están bajo el límite de detección, por lo que se descarta su interferencia. Por lo tanto, solo debe asegurarse una completa separación del Ti para evitar interferencias.

Estudio de separación de Ti

Se preparó una solución de con concentraciones conocidas de Ti con las TR en estudio, se tomó un volumen de 20 ml de esta solución y se pasó por la columna con resina Dowex 50W-X8 forma R-H+. Los resultados muestran que el Ti, es separado en un 99,8%, ya que en la solución eluida queda una concentración menor a 0.6 mg L⁻¹ de Ti, lo que demuestra una buena separación del Ti.

Recuperación de tierras raras en columna de intercambio catiónico

Para determinar la recuperación de los analitos de tierras raras en la resina, se preparó una solución con los analitos de interés, un volumen de 20 mL se hizo pasar a través de la columna con resina. La tabla N° 3 muestra que la recuperación para la mayoría de los analitos está entre 90% y 102%, para poder evaluar los valores obtenidos se aplicó el test estadístico de Z score, cuyo criterio de aceptación indica que para valores <2, los valores obtenidos son comparables al valor inicial, para la mayoría de los analitos se obtuvo valores inferiores a 2, lo cual indica que las condiciones de operación de la columna fueron apropiadas.

Sólo se observó un alto valor para el Tm y de acuerdo a la información experimental obtenida en 3.1 este no es interferido por otro elemento, en experiencias posteriores no fue posible mejorar, por lo que se descartó su determinación.

Recuperación de tierras raras en presencia de elementos mayores presente en mineral

Para evaluar la capacidad de recuperación de las TR en presencia de Fe, Ti, Ca, Na, Al y Mg, se preparó una solución sintética multielemental en concentraciones conocidas. Un volumen de 20 mL se hizo pasar a través de la columna con resina, en la tabla N° 4 se puede observar que la separación de

Tabla 5: valores Z score.

Analito	SY 2			SY 3		
	valor recomendado ug g ⁻¹	valor obtenido ug g ⁻¹	Z score	valor recomendado ug g ⁻¹	valor obtenido ug g ⁻¹	Z score
La	88	65,6	2,5	1350	1265	0,6
Ce	210	160	2,4	2200	2186	0,1
Pr	No informado	-	-	120	132	1,0
Nd	71	66,0	0,7	800	613	2,3
Dy	20	17,0	1,5	80	87,9	1,0
Ho	No informado	-	-	20	21,8	0,9
Er	12	14,2	1,8	50	57,7	1,5
Yb	17	17,8	0,5	65	61,3	2,2
Lu	3	3,5	1,7	8	7,8	1,5
y	130	115	1,1	740	618	1,6
Sc	7	5,9	1,6	7	7,1	0,1
Eu	2,4	2,3	0,4	14	15,2	0,9

Ti de la solución, ayuda favorablemente a la determinación de tierras raras, Solo presentó problemas en su determinación el Pr, ya que se obtuvo una baja recuperación, en la mayoría de los analitos están cercanos al 100 %, lo que demuestra que las condiciones de la columna son óptimas. Para poder validar los valores obtenidos se uso el mismo criterio de Z score.

Validación de método

Comparación de valores obtenidos con respecto a material de referencia.

De acuerdo a la tabla N° 5 se puede observar que para los analitos La, Ce, Pr, Nd, Dy, Ho, Er, Yb, Lu, Y, Sc, Eu, con el método de análisis aplicado se obtie-

Tabla N° 6: Valores sesgo y precisión para material de referencia MR SY-2 y SY-3.

Analito	Sesgo (%) MR SY-2	Precisión (%) MR SY-2	Sesgo (%) MR SY-3	Precisión (%) MR SY-3
La	-25,5	± 3,0	-6,3	± 3,9
Ce	-23,9	± 2,2	-0,64	± 5,1
Pr	-	-	-10,0	± 12,3
Nd	-7	± 3,8	-23,4	± 4,4
Dy	15	± 10,9	-9,9	± 8,2
Ho	-	-	-9,0	± 9,2
Er	-18,3	± 4,4	-15,4	± 7,5
Yb	4,7	± 2,8	-5,7	± 3,5
Lu	16,7	± 3,1	-2,5	± 3,9
Y	-11,3	± 2,5	-16,5	± 6,0
Sc	-15,7	± 1,2	1,4	± 2,1
Eu	-4,7	± 5,0	8,6	± 5,3

Tabla N° 7: Límites de detección y de cuantificación en la muestra.

Analito	Límite detección (mg L ⁻¹)	Límite cuantificación (µg g ⁻¹)	Analito	Límite detección (mg L ⁻¹)	Límite cuantificación (µg g ⁻¹)
La	0,0100	3,00	Er	0,0012	0,36
Ce	0,0085	2,55	Yb	0,0010	0,18
Pr	0,0032	0,96	Lu	0,0030	0,90
Nd	0,0055	1,65	Y	0,0028	0,84
Dy	0,0020	0,60	Sc	0,0078	2,34
Ho	0,0019	0,57	Eu	0,0003	0,09

Tabla N° 8: Valores de incertidumbre aportada por cada etapa e incertidumbre expandida para cada analito.

Analito	<i>u</i> digestión	<i>u</i> extracción	<i>u</i> curva calibración	<i>u</i> combinada	<i>u</i> expandida
La	0,0010	0,0015	0,082	0,082	0,18
Ce	0,0010	0,0015	0,056	0,056	0,12
Pr	0,0010	0,0015	0,0022	0,022	0,043
Nd	0,0010	0,0015	0,045	0,045	0,099
Dy	0,0010	0,0015	0,13	0,12	0,27
Ho	0,0010	0,0015	0,0031	0,037	0,080
Er	0,0010	0,0015	0,11	0,12	0,25
Yb	0,0010	0,0015	0,14	0,14	0,31
Lu	0,0010	0,0015	0,068	0,071	0,16
Y	0,0010	0,0015	0,077	0,077	0,17
Sc	0,0010	0,0015	0,21	0,21	0,43
Eu	0,0010	0,0015	0,042	0,043	0,093

Tabla N° 9: Resultados obtenidos con incertidumbre expandida para muestras MR SY-2 y MR SY-3.

Analito	MR SY-2 (µg g ⁻¹)	MR SY-3 (µg g ⁻¹)	Analito	MR SY-2 (µg g ⁻¹)	MR SY-3 (µg g ⁻¹)
La	65,6 ± 11,8	1265 ± 227	Er	14,2 ± 3,6	57,7 ± 14,5
Ce	160 ± 17,8	2186 ± 374	Yb	17,8 ± 5,1	61,3 ± 18,9
Pr	-	132 ± 5,68	Lu	3,5 ± 0,6	7,8 ± 1,3
Nd	66 ± 6,6	613 ± 63,6	Y	115 ± 19,6	618 ± 105
Dy	17,0 ± 4,6	87,9 ± 24,8	Sc	5,9 ± 2,5	7,1 ± 3,0
Ho	-	21,8 ± 1,7	Eu	2,3 ± 0,21	15,2 ± 1,4

Tabla N° 10: Concentraciones de muestras analizadas Sierra Áspera y Veracruz.

Analito	Veracruz (µg g ⁻¹)	Sierra Áspera (µg g ⁻¹)	Analito	Veracruz (µg g ⁻¹)	Sierra Áspera (µg g ⁻¹)
La	2699 ± 484	5302 ± 951	Er	89,1 ± 22,6	475 ± 121
Ce	2374 ± 290	5571 ± 682	Yb	160 ± 49,0	1076 ± 329
Pr	109 ± 5,00	238 ± 10,0	Lu	28,0 ± 4,4	171 ± 27,0
Nd	267 ± 26,0	886 ± 87,0	Y	609 ± 103	4120 ± 693
Dy	91,2 ± 24,7	439 ± 119	Sc	8978 ± 482	868 ± 466
Ho	33,1 ± 2,7	137 ± 11	Eu	7,2 ± 0,7	30,3 ± 2,8

ne una buena exactitud entre los valores obtenidos respecto a los valores recomendados. Si aplicamos el test estadístico de Z score se hace necesario buscar mejoras en la determinación de Yb y Nd, ya que el valor de Z es mayor a 2 y menor a 3.

Limites de detección (LD) y cuantificación (LC)

Los límites de detección fueron obtenidos calculando la desviación estándar de 10 mediciones de un blanco muestra.

LD fue expresado como blanco + 3 DS

LC fue expresado como blanco + 10 DS

Los valores de incertidumbre (Morales-Ramirez *et al.*, 2012) fueron calculados de acuerdo a la fórmula (N° 1) considerando la contribución de cada etapa del proceso: disolución de la muestra, extracción en columna, curva de calibración en la determinación instrumental.

Con las incertidumbres de cada etapa de la determinación de tierras raras en ICP-OES, se calculó la incertidumbre combinada y expandida:

$$u_{com} = \sqrt{(u_{disolución})^2 + (u_{columna})^2 + (u_{curva})^2} \quad (1)$$

Para determinar la incertidumbre expandida, se multiplicó la incertidumbre combinada, por un factor obtenido de la tabla de distribución "t de Student", expresada con 95 % de confianza para n=12.

Conclusiones

- En el proceso de digestión utilizado para el mineral de davidita fue necesario incorporar un proceso de fusión para lograr la total disolución de la muestra.
- De los elementos mayores presentes en los minerales se debe asegurar la separación del Ti, ya que interfiere fuertemente en algunas longitudes de onda de interés.
- La mayoría de los analitos validados en la metodología tienen una baja incertidumbre, solo el Sc presenta una incertidumbre alrededor de 40%, esto se debe a que el valor obtenido en la muestra está cercano al límite de cuantificación, donde se presenta una mayor desviación en las lecturas instrumentales lo que contribuye enormemente a la incertidumbre aportada por la curva de calibración.
- La etapa que aporta la mayor parte de la incertidumbre de la determinación cuantitativa de tierras raras, es el ajuste de la curva de calibración en la determinación instrumental.
- Al comparar los valores obtenidos respecto al certificado de Material Referencia SY-2 y SY-3 mediante el criterio Z score se obtienen valores satisfactorios para los siguientes analitos: Y, Sc, La, Ce, Pr, Nd, Dy, Ho, Er, Eu, Yb y Lu, en muestras minerales.
- Para los analitos Tb, Gd y Sm no fue posible validarlos por esta metodología, se requiere profundizar el estudio a través de una separación selectiva de estos elementos y/o optimizar condiciones instrumentales.

- Con los parámetros de validación obtenidos se confirma que la técnica de ICP-OES es de gran utilidad para la determinación de los analitos validados en muestras minerales, debido a su rapidez, estabilidad y alta sensibilidad.

Agradecimientos

Los autores expresan sus agradecimientos a la Comisión Chilena de Energía Nuclear (CCHEN) por

proveer los recursos para el desarrollo de este trabajo y también a la sección geología y minería de esta institución por proveer las muestras de Veracruz y Sierra Áspera. Los autores también expresan sus agradecimientos a la Universidad Tecnológica Metropolitana por permitir que uno de sus estudiantes realice su tesis en el Laboratorio de Análisis Químico de la CCHEN, lo que contribuye al desarrollo e implementación de nuevas metodologías de análisis.

Referencias

Chien NX, Khai PN, Hien TD, Nguyen D, Bot DC, Trung TV, Cuc NT, Minh LH, Thuc NV, Ngan BT, Thuan DV. 2006. The determination of rare earth elements in geological and environmental samples by inductively coupled plasma mass spectrometry. *The Annual Report* 216-225.

Djingova R, Ivanova J. 2002. Determination of rare earth elements in soils and sediments by inductively coupled plasma atomic emission spectrometry after cation-exchange separation. *Talanta* 57: 821-829.

Gambogi J, Cordier DJ. 2010. Rare Earths. U.S. Minerals Yearbooks, [Http://minerals.usgs.gov/minerals/pubs/commodity/rare_earths/index.html#myb](http://minerals.usgs.gov/minerals/pubs/commodity/rare_earths/index.html#myb)

Gambogi J. 2011. Minerals Yearbook rare earths ([advance release), USGS science for a changing world, US. department of the interior U.S. geological survey Sept 2013 pag. 60.7.

Morales-Ramírez AJ, Rángel-Salinas E, Ramírez-López A, Dorantes-Rosales HJ. 2012. Metodología para el cálculo de la incertidumbre en la determinación de cobre por espectroscopia de absorción atómica. *Avances en Ciencias e Ingeniería* 3: 143-155.

National Appliance & Equipment Energy Efficiency Program. 2004. Greenlight Australia; Ministerial Council on Energy forming part of the National Framework on Energy Efficiency.

Orrego P. 1998. Estudio metalúrgico preliminar para la recuperación de elementos tierras raras a partir de un mineral nacional radiactivamente anómalo, Informe Técnico CCHEN, DMN, SGM, Santiago, Chile.

Swaminathan TV, Nair VR, John CV. 1989. Stepwise hydrochloric acid extraction of monazite hydroxides for the recovery of cerium lean rare earths, cerium, uranium and thorium. *Proceedings of a Symposium on Rare Earths, Extraction, Preparation and Applications*, Edited by Bautista RG, Wong MM. The Minerals, Metals and Materials Society, p. 207-212.

U.S Geological Survey- 2014. Mineral Commodity Summaries.