

AR15 00028

ISSN 0325 - 1403

CNEA 457
Informe

**Determinación
Espectrofotométrica
de Microcantidades
de Boro en Agua**

A. W. de D'Alessio
O. O. Guido
N. A. Bandín

**Comisión
Nacional
de Energía
Atómica**

República Argentina

Buenos Aires, 1980

FE DE ERRATAS

DONDE DICE

- Pág. 4 colored
Pág. 4 maximun
Pág. 13 CURVAS ESPECTRALES DE LOS COMPLEJOS; COLORANTE-
BF₄ VS. BLANCO DE REACTIVOS EN 1,2 DICLOROETANO.

DEBE DECIR

- Pág. 4 coloured
Pág. 4 maximum
Pág. 13 CURVAS ESPECTRALES DE LOS COMPLEJOS; COLORANTE-
BF₄ EN 1,2-DICLOROETANO VS. BLANCO DE REACTIVOS.

Weber de D' Alessio, Ana

Determinación espectrofotométrica de microcantidades de boro en agua. Buenos Aires, Comisión Nacional de Energía Atómica, 1980.

19 p. 26 cm. (Informe CNEA, 457)

Análisis de trazas; Boro-Determinación. Guido, O.O. y Bandín, N.A.

543.064

546.27.06

Weber de D' Alessio, Ana

Determinación espectrofotométrica de microcantidades de boro en agua. Buenos Aires, Comisión Nacional de Energía Atómica, 1980.

19 p. 26 cm. (Informe CNEA, 457)

Análisis de trazas; Boro-Determinación. Guido, O.O. y Bandín, N.A.

543.064

546.27.06

Weber de D' Alessio, Ana

Determinación espectrofotométrica de microcantidades de boro en agua. Buenos Aires, Comisión Nacional de Energía Atómica, 1980.

19 p. 26 cm. (Informe CNEA, 457)

Análisis de trazas; Boro-Determinación. Guido, O.O. y Bandín, N.A.

543.064

546.27.06

CNEA 457
Informe

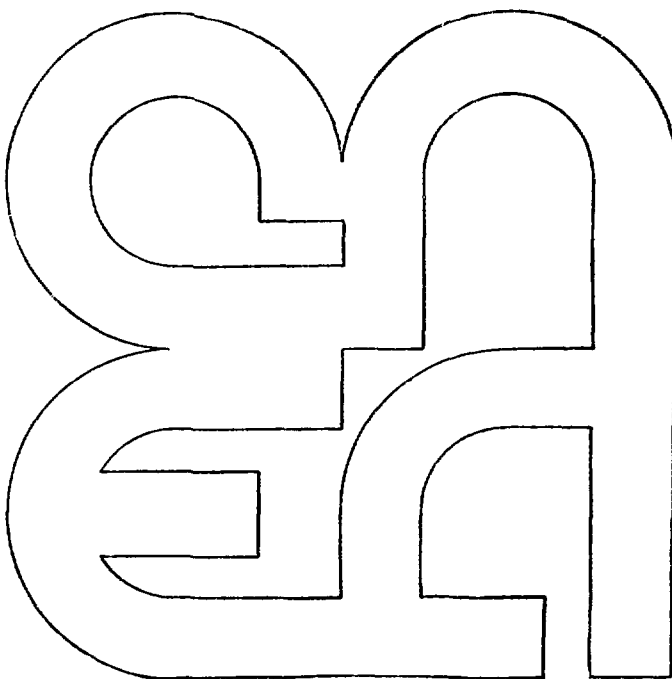
**Determinación
Espectrofotométrica
de Microcantidades
de Boro en Agua**

A. W. de D'Alessio
O. O. Guido
N. A. Bandín

**Comisión
Nacional
de Energía
Atómica**

República Argentina

Buenos Aires, 1980



INIS CLASSIFICATION AND KEYWORDS

B11

**MICROANALYSIS
TRACE AMOUNTS
BORON
WATER
COOLANTS
HEAVY WATER COOLED REACTORS
PRIMARY COOLANT CIRCUIT**

COMISION NACIONAL DE ENERGIA ATOMICA
PRESIDENCIA DE LA NACION

**DETERMINACION ESPECTROFOTOMETRICA DE
MICROCANTIDADES DE BORO EN AGUA**

A. W. de D'Alessio, O. O. Guido y N. A. Bandín

RESUMEN

Se estudió un método rápido de determinación de boro en agua en el ámbito de concentración de 0,5 a 2 $\mu\text{g mL}^{-1}$.

El procedimiento se basa en la formación del complejo coloreado tetrafluoborato de un catión orgánico derivado de la tiónina, extracción con un solvente orgánico y medición absorciométrica en este medio.

En el presente trabajo se estudió comparativamente el azul de metileno y el azul C como reactivo orgánico, siendo el extractante el 1,2-dicloroetano. Se midió la absorbancia en el máximo (658 nm).

La formación del ácido tetrafluobórico se logró en 20 min en un baño termostatzado a 60 °C.

La sensibilidad con azul de metileno fue mayor que con azul C. Las absorptividades molares fueron 65.000 y 38.000 ($\text{L mol}^{-1} \text{cm}^{-1}$) respectivamente.

Para una concentración de boro de 0,1 $\mu\text{g mL}^{-1}$ la desviación estándar relativa fue 9% para el azul de metileno y 7% para el azul C.

El procedimiento es aplicable al control de vestigios de boro en agua pesada de circuitos refrigerantes de reactores nucleares.

SUMMARY

Spectrophotometric Determination of Microamounts of Boron in Water.

A fast method of boron in water determination has been studied for the 0,5 - 2 $\mu\text{g mL}^{-1}$ concentration range.

The procedure is based on the formation of a colored complex of the tetrafluoroborate of a thionine derivate cation, its extraction by an organic solvent and the further absorptiometric measurement in such media.

In the present study methylene blue and azur C were comparatively tested as organic reagents, with 1,2-dichloroethane as the extractant.

The absorbance was measured at the maximum (658 nm).

The tetrafluoroboric acid formation was reached in 20 min on a water-bath kept at 60 °C.

The sensitivity with methylene blue was higher than with azur C.

The molar absorptivities were 65.000 and 38.000 ($\text{L mol}^{-1}\text{cm}^{-1}$) respectively.

For a boron concentration of 0,1 $\mu\text{g mL}^{-1}$ the relative standard deviation was 9% for methylene blue and 7% for azur C.

The procedure is applicable to the control of boron traces in heavy water of nuclear reactors refrigerating loops.

INTRODUCCION

Se estudió un método para la determinación de boro en agua, rápido y suficientemente sensible para aplicarlo al control de vestigios de boro en el refrigerante (D_2O) del circuito primario de la central nuclear en Atucha.

Algunos de los métodos utilizados hasta el presente para ese propósito son muy sensibles. Los que utilizan curcumina como reactivo del H_3BO_3 (1) permiten determinar hasta 0,01 $\mu\text{g mL}^{-1}$ pero su realización demora 3 h por lo menos. Aquellos basados en la reacción del anión tetrafluobórico (BF_4^-) con cationes complejos (especialmente los correspondientes a los derivados de la tionina (2, 3, 4)) son igualmente sensibles pero lentos.

En el método de Ducret (2) la demora en la formación del BF_4^- es de 18 h por lo menos. En la literatura se encuentran otros tiempos para la formación de ese ión; es así que en el método donde se determina boro por espectrome-

tría de absorción atómica de Hayashi et al. (5), el complejo se forma calentando 20 min a 80 °C. Menón (6) obtiene el complejo fluobórico (HBF_4) calentando a 60 °C en presencia de H_2SO_4 0,075 M, con lo cual la formación del complejo se completa en 15 min; Menon (7) también estudia las condiciones de formación variando las relaciones de HF: H_3BO_3 y concluye que el complejo se puede formar en 30 min a 60 °C, para una relación de 2500:1.

En el presente trabajo se llega a la conclusión de que se alcanza un valor máximo de absorbancia en un medio sulfúrico 0,032 M calentando 20 min a 60 °C, con agitación.

Para la reacción del BF_4^- con cationes orgánicos, se hallan abundantes referencias bibliográficas; en general se utilizan colorantes del grupo de la tiazina, del trifenil-metano, de la oxazina y en menor proporción del xanteno y de la fenazina. Las constantes de estabilidad de 19 complejos, colorante- BF_4^- , fueron calculadas por Buldini (8).

De todos los colorantes posibles se eligieron dos, fácilmente obtenibles en el comercio: azul de metileno (tetrametilitionina) y azur C (monometilitionina), ambos pertenecientes al grupo de la tiazina.

Se encontró que con ambos se alcanzaba una reproducibilidad similar y una mayor sensibilidad con el azul de metileno.

En cuanto a la extractabilidad de los complejos colorante- BF_4^- con diferentes solventes (9, 2), el *cis*-dicloroetileno, el 1,2-dicloroetano y el diclorometano son los que dan más alta absorbancia neta; en el presente trabajo se empleó el 1, 2-dicloroetano.

METODO PROPUESTO

1. REACTIVOS

1.1 Agua bidestilada en destilador de cuarzo.

1.2 1, 2-dicloroetano: reactivo de grado analítico o grado técnico previamente destilado.

1.3 Solución estándar de boro ($50 \mu\text{g mL}^{-1}$): pesar 0,1482 g de H_3BO_3 , disolver en agua (1:1), transferir a matraz aforado de 500 mL y enrasar.

1.4 Solución estándar de boro ($1 \mu\text{g mL}^{-1}$): colocar 2 mL de la solución (1.3) en matraz aforado de 100 mL y enrasar.

- 1.5 Solución de H_2SO_4 0,38 M: tomar 2 mL de H_2SO_4 concentrado y llevar a 100 mL con agua (1.1).
- 1.6 Solución de NH_4HF_2 3,7 M: pesar 105,5 g de la sal, disolver en agua (1.1) y llevar a 500 mL con agua (1.1).
- 1.7 Solución de azul de metileno 2×10^{-2} M: pesar 1,54 g del compuesto, disolver en agua (1.1) y llevar a 250 mL. Filtrar esta solución antes de usarla. Se puede utilizar droga para uso medicinal.
- 1.8 Solución de azul C 2×10^{-2} M: pesar 1,39 g de azul C (grado analítico), disolver en agua (1.1) y llevar a 250 mL.
- 1.9 Solución de Na_2SO_4 10% (p/v): pesar 10 g de la sal (1.10), disolver en agua (1.1) y diluir a 100 mL.
- 1.10 Na_2SO_4 anhidro p.a.

NOTA: Todos los reactivos, salvo el solvente (1.2) y el Na_2SO_4 anhidro (1.10) deben guardarse en frasco de polietileno.

2. APARATOS Y MATERIALES

- 2.1 Espectrofotómetro AROLAB MK1-B o similar.
- 2.2 Frascos de polietileno de aproximadamente 50 mL de capacidad, con tapa del mismo material. Deben renovarse periódicamente pues el calentamiento los deteriora.
- 2.3 Pipetas de polietileno graduadas de 1, 2 y 10 mL.
- 2.4 Agitador mecánico, tipo "wrist action".
- 2.5 Dispositivo para retirar la fase acuosa mediante vacío, después de las extracciones con 1, 2-dicloroetano o solución de lavado (Fig. 1).
- 2.6 Baño termostaizado a 60°C, provisto de dispositivo de agitación mecánica de recipientes.
- 2.7 Embudos de vidrio de aproximadamente 3 cm de diámetro, con vástago de 0,3 cm de diámetro y 5 cm de longitud.
- 2.8 Cubetas para absorciometría de 1 ó 2 cm de paso óptico.

NOTA: Limpiar escrupulosamente todo el material en la siguiente forma:

Lavar con detergente, enjuagar con agua corriente y abundante agua destilada o deionizada, finalmente enjuagar con agua (1.1).

Este material debe ser guardado en bolsas de polietileno cerradas. Esta precaución es indispensable para lograr los valores de reproducibilidad consignados.

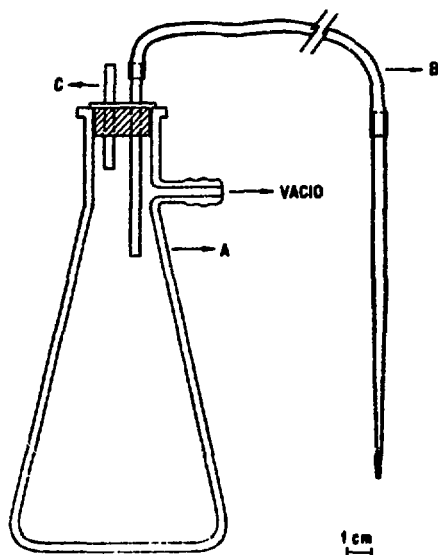


FIGURA 1. DISPOSITIVO PARA SEPARAR LAS FASES:

A: Kitasato

B: Tubo de goma unido por una punta a un tubo de plástico y por la otra a un tubo de vidrio afinado en un extremo.

C: Tubo de plástico para regular por obturación la aspiración y también soportar el tubo de vidrio afinado cuando no se opera, evitando una eventual contaminación.

3. PROCEDIMIENTO

3.1 Formación del HBF_4

Medir, por duplicado, la muestra de agua, con una pipeta de plástico (2.3) (el volumen varía de 1 a 10 mL de acuerdo con la cantidad de boro estimada, la cual no debe ser mayor de $2 \mu\text{g}$). Colocar en frasco de polietileno (2.2). Completar a 10 mL con agua (1.1).

Realizar simultáneamente un ensayo en blanco de todo el proceso y un estándar de referencia (con un contenido de boro próximo al que se supone tiene la muestra), ambos por duplicado, diluidos todos a 10 mL con agua (1.1).

Agregar 1 mL de solución de H_2SO_4 (1.5) y 1 mL de solución de NH_4HF_2 (1.6). Tapar los frascos y colocarlos en el baño termostático a $60^\circ C$ (2.6) durante 20 min. Retirarlos y enfriar rápidamente bajo un chorro de agua corriente fría o en baño de agua y hielo hasta temperatura ambiente.

3.2 Formación del azul de metileno- BF_3 y extracción del mismo:

Agregar a cada frasco 1 mL de solución de azul de metileno (1.7) (Nota) y 10 mL de 1, 2-dicloroetano (1.2). Tapar y luego agitar durante 5 min con el agitador mecánico (2.4). Dejar separar las fases aproximadamente 3 min y por medio del dispositivo (2.5) (fig. 1) retirar la capa acuosa (iluminar por detrás el frasco con una lámpara pequeña de alta intensidad para facilitar la operación).

Lavar la fase orgánica por agregado de 10 mL de solución de Na_2SO_4 (1.9) y agitación mecánica durante 1 min. Dejar separar las fases aproximadamente 3 min. Retirar la fase acuosa con el dispositivo (2.5). Filtrar la fase orgánica, usando papel seco de porosidad media en un embudo (2.7), y recibirla en otro frasco (2.2). Agregar 0,5 g de Na_2SO_4 (1.10) y agitar. Filtrar de igual modo al descrito pero recibiendo el filtrado directamente en una cubeta (2.8) y medir las absorbancias con respecto al blanco a 658 nm.

NOTA: En el caso de muestras cuyos contenidos de boro son superiores a $2 \mu g mL^{-1}$ se recomienda emplear 1 mL de solución de azul C (1.8) en lugar de azul de metileno. En este caso se deberá utilizar la curva analítica correspondiente.

4. CURVAS ANALITICAS

Medir 0, 0,5, 1,0 y 2,0 mL de la solución estándar de boro (1.4) (correspondientes a 0, 0,5, 1,0 y 2,0 μg de boro) con una pipeta de plástico (2.3) y colocar en frascos de polietileno (2.2) (si fuese dificultosa la lectura de las mediciones con pipeta de plástico, controlar la cantidad agregada por pesada). Diluir a 10 mL con agua (1.1) y continuar como se indicó en PROCEDIMIENTO.

Proceder por triplicado para cada punto.

5. CALCULOS

Verificar que los valores de absorbancia obtenidos para el estándar de referencia no difieren significativamente del valor medio original utilizado para trazar la curva analítica.

Comprobada de esta forma la repetibilidad del método, calcular el tenor de boro de la muestra expresado en $\mu\text{g mL}^{-1}$ con la expresión:

$$B (\mu\text{g mL}^{-1}) = \frac{B \cdot 10}{V}$$

donde

B: concentración de boro en $\mu\text{g mL}^{-1}$, obtenida a partir de la curva analítica.

V: volumen de la muestra en mL.

EXPERIMENTAL

1. DETERMINACION DE LA ABSORTIVIDAD MOLAR Y RENDIMIENTO DE EXTRACCION

Se midió la absorbancia de soluciones acuosas 2×10^{-4} M de azul de metileno y azul C en función de la longitud de onda, utilizando cubetas de 0,1 cm de paso óptico.

Soluciones acuosas de azul de metileno y azul C 2×10^{-4} M se extrajeron con 1,2-dicloroetano siguiendo las indicaciones del procedimiento propuesto. Se midieron las absorbancias en función de la longitud de onda en las fases orgánicas y acuosas, antes y después de la extracción para las últimas, utilizando cubetas de 0,1 cm.

A 1 mL de una solución estándar de boro de $1 \mu\text{g mL}^{-1}$ se le aplicó el método propuesto. La absorbancia de la fase orgánica contra la del blanco se midió en cubeta de 1 cm.

En todos los casos los espectros de absorción se midieron y registraron en un espectrofotómetro Cary 14.

2. AJUSTE DEL PROCEDIMIENTO

Alícuotas de 1 mL de una solución de boro de $1 \mu\text{g mL}^{-1}$ fueron sometidas al método propuesto, utilizando azul de metileno, con las variantes que se detallan a continuación:

- Temperaturas y tiempos de termostatación para la formación del HBF_4 :
20 °C durante 30 min; 60 y 80 °C durante 10, 20 y 30 min.

- Acidez sulfúrica: 0,029, 0,058 y 0,116 M.
- Concentración de NH_4HF_2 : 0,28 y 0,57 M.
- Líquido de lavado: Se ensayaron tres, 10 mL en cada caso:
 - Agua bidestilada en destilador de cuarzo.
 - Solución de H_2SO_4 5%.
 - Solución de Na_2SO_4 10 % (p / v).
- Tiempo de agitación: 1, 3 y 5 min.
- Concentración de colorante: 2×10^{-4} , 2×10^{-3} y 2×10^{-2} M.

3. CURVAS ANALITICAS

Se efectuaron para ambos colorantes, siguiendo lo indicado en el procedimiento propuesto.

Para cada concentración se procedió por triplicado, las absorbancias se midieron en un espectrofotómetro Cary 14.

4. REPRODUCIBILIDAD

Se efectuaron dos series de 10 determinaciones de boro en una muestra conteniendo aproximadamente $0,1 \mu\text{g mL}^{-1}$ de boro. Para una de las series se utilizó azul de metileno y para la otra azul C. Se calculó la desviación estándar relativa en ambos casos.

5. INTERFERENCIA DE LA HIDRACINA

A alícuotas de 1 mL de una solución de boro de $1 \mu\text{g mL}^{-1}$ se les agregó: 0, 10, 20, 50 y 70 μg de clorhidrato de hidracina en solución acuosa. A las soluciones resultantes se les aplicó el procedimiento propuesto, utilizando azul de metileno.

RESULTADOS Y DISCUSION

El azul de metileno (tetrametilitionina) y el azul C (monometilitionina) en solución acuosa tienen espectros distintos (Fig. 2) no así los correspondientes a los extractos en 1, 2-dicloroetano que son similares, con un máximo de

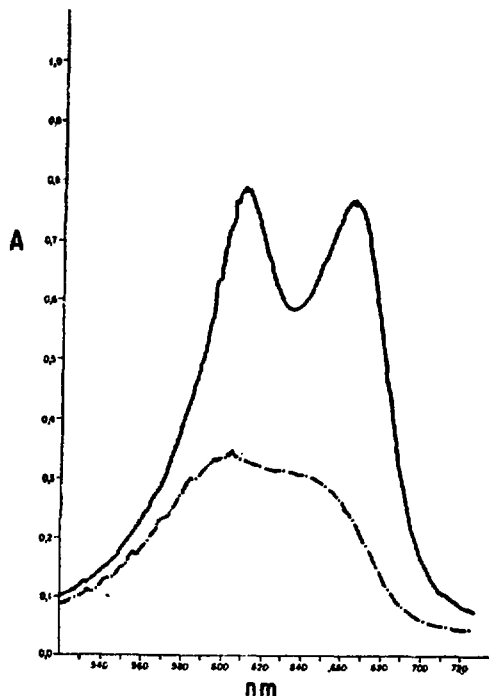


FIGURA 2. CURVAS ESPECTRALES DE LOS COLORANTES EN SOLUCIONES ACUOSAS 2×10^{-4} M VS. AGUA.

Paso óptico: 0,1 cm
— Azul de metileno
- - - - - Azul C

absorbancia a 658 nm, siendo el valor más alto para el azul de metileno (Fig.3). Las absorptividades molares halladas en medio acuoso a 658 nm para el azul de metileno y el azul C son 36.000 y 13.000 respectivamente.

Los espectros de los complejos colorante- BF_4 son también similares en medio orgánico y absorben en la misma región. Las absorptividades molares prácticas obtenidas son 65.000 y 38.000 ($\text{L mol}^{-1} \text{cm}^{-1}$) para el azul de metileno- BF_4 y azul C- BF_4 respectivamente, a 658 nm. Estos valores indican una

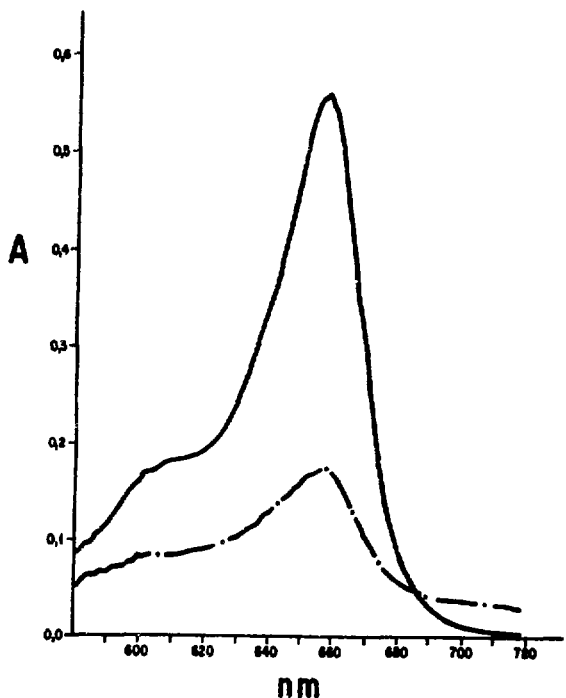


FIGURA 3. CURVAS ESPECTRALES DE LOS COLORANTES EN 1, 2-DICLOROETANO VS. 1, 2-DICLOROETANO.

Solución acuosa de colorante antes de la extracción: 2×10^{-4} M

Paso óptico: 0,1 cm

— Azul de metileno
- - - - - Azul C

sensibilidad significativamente mayor para el primero. Fueron calculados a partir de las curvas espectrales (Fig. 4) y son aproximados pues se supone:

- extractabilidad de los complejos colorante- BF_4 similar y elevada (mayor del 80 %).
- totalmente eliminado el efecto del exceso de reactivo (valores de absorbancia medidos contra un blanco en las mismas condiciones).

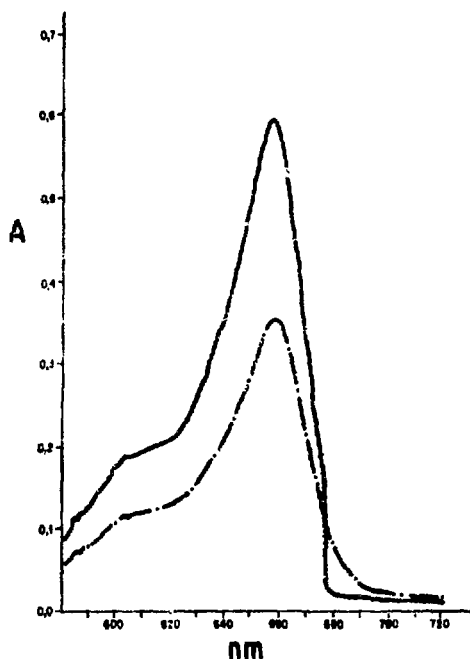


FIGURA 4. CURVAS ESPECTRALES DE LOS COMPLEJOS: COLORANTE- BF_4 VS. BLANCO DE REACTIVOS EN 1,2-DICLOROETANO.

Solución de colorante 2×10^{-2} M: 1 mL
Solución H_3BO_3 (B $1 \mu\text{g mL}^{-1}$): 1 mL
Paso óptico: 1 cm

— Azul de Metileno
- - - - - Azur C

— despreciable la cantidad de reactivo gastada para la formación del complejo.

Experiencias preliminares mostraron mayor facilidad de operación con azul C; permitió una mejor diferenciación de fases para su separación y, por consiguiente, una reproducibilidad más alta.

Posteriormente, al emplear frascos nuevos (para evitar la formación de gotas de fase orgánica adheridas a la pared difíciles de quitar) e iluminar intensamente la zona de separación de fases, se pudo llegar a usar una concentra-

ción de azul de metileno de hasta 2×10^{-2} M. Con este reactivo se obtuvo una desviación estándar relativa de 9% para los valores de absorbancia correspondientes a una concentración de boro de $0,1 \mu\text{g mL}^{-1}$, mientras que con el azul C fue $s\% = 7$, para igual concentración de boro; con la ventaja para el primero de lograr una mayor sensibilidad.

Las curvas analíticas para ambos colorantes se representan en la Fig. 5. Estas muestran un ajuste lineal entre $0,05$ y $0,2 \mu\text{g mL}^{-1}$ de boro.

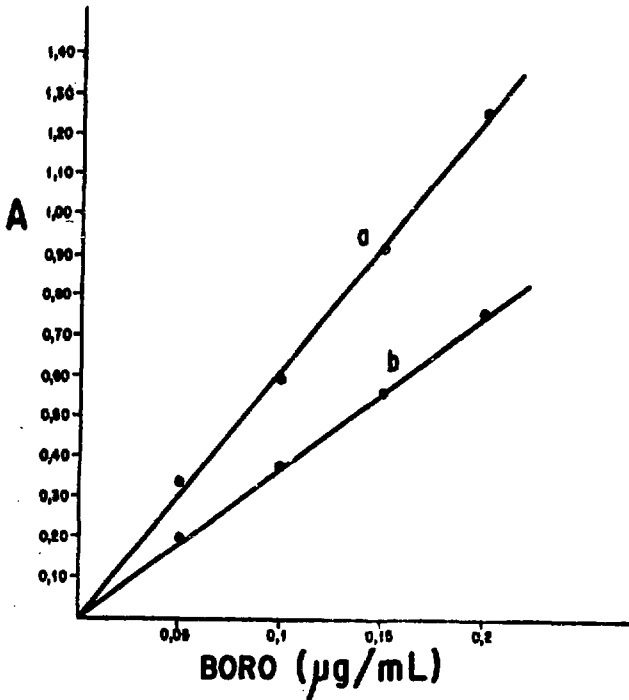


FIGURA 5. CURVAS ANALITICAS PARA LA DETERMINACION DE BORO CON AZUL DE METILENO (a) Y AZUR C (b).

Longitud de onda: 658 nm

Paso óptico: 1 cm

Si bien a concentraciones mayores de reactivo la sensibilidad podría aumentar, ésta fue la máxima que permitió diferenciar aceptablemente las fases para separarlas y, consecuentemente, alcanzar una razonable reproducibilidad.

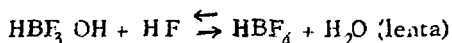
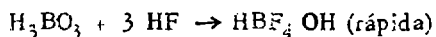
Dado que los complejos absorben en la misma zona espectral que los reactivos, es necesario realizar las determinaciones de boro en las muestras, blancos y estándares de referencia cumpliendo con las mismas condiciones de calentamiento y agitación en las diferentes etapas del procedimiento, para alcanzar la reproducibilidad señalada en el presente trabajo.

Con el azul de metileno se obtiene un blanco más alto, porque posee una absorptividad molar en 1, 2-dicloroetano más de tres veces superior al otro y los rendimientos de extracción para ambos son similares (ver Apéndice).

De lo expuesto surge que el azul C resulta más ventajoso sólo para muestras con contenidos en boro superiores a $2 \mu\text{g mL}^{-1}$. En este caso su uso evitaría tomar una muestra excesivamente pequeña o diluir el extracto orgánico.

Respecto de las condiciones de la experiencia, se decidió hacerla en medio sulfúrico, de acuerdo con los estudios de Menón (6, 7), quien encuentra que la reacción en H_2SO_4 0,075 M y a 60°C es 26 veces más rápida que a 30°C y en ausencia de H_2SO_4 , y que el equilibrio se alcanza a los 15-20 min.

Pruebas experimentales hechas en las condiciones establecidas en el método propuesto, también permitieron un valor máximo de absorbancia al cabo de 20 min, lo que justifica la adopción del medio sulfúrico. Se comprobó además que un aumento de acidez sulfúrica sobre el valor establecido produce una disminución de la absorbancia, es decir de la cantidad de complejo colorante - BF_4 , lo cual no se explicaría por falta de formación del mismo, pues es conocido que el HBF_4 se forma de acuerdo con estas reacciones:



y que la reacción lenta es favorecida por la presencia de H^+ (3, 7); la disminución de la absorbancia se debería en cambio a una disminución de la extractabilidad del complejo por el 1, 2-dicloroetano en presencia de un exceso de H^+ .

En cuanto al efecto del $\text{NH}_4 \text{HF}_2$ sobre la absorbancia del complejo azul de metileno - BF_4 , se observó que un aumento de la concentración de este reactivo no produjo una variación significativa de la sensibilidad, pero sí un aumento del valor de absorbancia para el blanco (4).

Después de la extracción con 1, 2-dicloroetano, la fase orgánica queda con tal exceso de reactivo que hace prácticamente imposible la determinación

de boro. Por tal razón se decidió lavar con agua, pero la separación de fases resultó muy lenta, lo que atenta contra la rapidez del método. De los otros dos líquidos de lavado que se ensayaron (H_2SO_4 5% y Na_2SO_4 10%), se prefirió el último por ser más rápida la separación de fases.

Dado que la velocidad de separación no cambia sustancialmente con el tiempo de agitación, se optó por emplear el menor tiempo para disminuir la extracción y consecuentemente no perder sensibilidad.

Debido a que la separación total de la capa acuosa presentó dificultades fué necesario filtrar el 1,2-dicloroetano por papel de filtro para que la mayor parte de las gotitas de agua queden retenidas en éste. Si en cambio se deshidrata con Na_2SO_4 anhidro, éste absorbe el agua pero no el reactivo disuelto en ella, que pasa al medio orgánico. Como la cantidad transferida depende del volumen de medio acuoso remanente de la separación mecánica de fases, los resultados serían menos reproducibles que con el procedimiento adoptado.

El efecto de la presencia de hidracina fue determinado debido a que ésta se agrega al refrigerante del circuito primario de los reactores nucleares, en concentraciones similares a las del oxígeno disuelto, con la finalidad de disminuir el contenido de éste (que es tolerable hasta concentraciones del orden de $20 \mu g L^{-1}$).

Se comprobó que agregados crecientes de clorhidrato de hidracina hasta $70 \mu g$ en 10 mL de agua conteniendo $1 \mu g$ de boro, no producen interferencias significativas en la determinación de ese tenor de boro.

El procedimiento propuesto para dos determinaciones de boro (incluyendo un patrón por duplicado) no lleva más de una hora.

BIBLIOGRAFIA

- 1) HAYES, M. R. y METCALFE, J.: *Analyst*, 87, 956 (1962).
- 2) DUCRET, L.: *Anal. Chim. Acta*, 17, 213 (1957).
- 3) PASZTOR, L. y BODE, J. D.: *Anal. Chem.*, 32, 1530 (1960).
- 4) LANZA, P. y BULDINI, P. L.: *Anal. Chim. Acta*, 70, 341 (1974).
- 5) HAYASHI, Y., MATSUSHITA, S., KUMAMARO, T. y YAMAMOTO, Y.: *Talanta*, 20 414 (1973).
- 6) MENON, M. P.: *J. Radioanal. Chem.*, 14, 63 (1973).
- 7) MENON, M. P.: *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 35, 4183 (1973).
- 8) BULDINI, P. L.: *Anal. Chim. Acta*, 82, 187 (1976).
- 9) PASZTOR, L. y BODE, J. D.: *Anal. Chim. Acta*, 24, 467 (1961).

APENDICE

CALCULO DE LAS ABSORTIVIDADES MOLARES Y RENDIMIENTOS DE EXTRACCION.

Las condiciones experimentales están descritas en EXPERIMENTAL 1.

AZUR C

1. Absortividad molar (a_M)

a) En medio acuoso

Concentración molar inicial: $C_i = 2 \times 10^{-4}$ M

Absorbancia a 658 nm: $A_{658} = 0,260$

Longitud de paso óptico: $b = 0,1$ cm

$$a_{M_a} = \frac{A_{658}}{b \times C_i} = \frac{0,260}{0,1 \times 2 \times 10^{-4}} = 13.000$$

b) En medio orgánico

Después de la extracción con 1,2-dicloroetano de la solución acuosa, se obtiene:

Absorbancia de la fase acuosa a 658 nm: $A_{658} = 0,120$

La concentración molar en medio acuoso (C_a) es:

$$C_a = \frac{A_{658}}{b \times a_M} = \frac{0,120}{0,1 \times 13.000} = 0,9 \times 10^{-4} \text{ M}$$

La concentración molar en medio orgánico (C_o) es:

$$C_o = (C_i - C_a) \frac{V_a}{V_o} = \frac{1,1 \times 10^{-4} \times 13}{10} = 1,43 \times 10^{-4} \text{ M}$$

Donde: volumen de la fase acuosa $V_a = 13$ mL

volumen de la fase orgánica $V_o = 10$ mL

Siendo la absorbancia de la fase orgánica a 658 nm: $A_{658} = 0,172$

El valor de la absortividad molar en medio orgánico es:

$$a_{Mo} = \frac{0,172}{0,1 \times 1,43 \times 10^{-4}} = 12.028$$

2. Rendimiento de extracción (E)

$$E = \frac{C_o \times V_o}{C_i \times V_a} = \frac{1,43 \times 10^{-4} \times 10}{2 \times 10^{-4} \times 13} = 0,55$$

AZUL DE METILENO

1. Absortividad molar (a_M)

a) En medio acuoso

$$a_{Ma} = \frac{0,720}{0,1 \times 2 \times 10^{-4}} = 36.000$$

b) En medio orgánico

$$C_a = \frac{0,315}{0,1 \times 36.000} = 0,87 \times 10^{-4} \text{ M}$$

$$C_o = \frac{(2 \times 10^{-4} - 0,87 \times 10^{-4}) \times 13}{10} = 1,47 \times 10^{-4} \text{ M}$$

$$a_{Mo} = \frac{0,555}{0,1 \times 1,47 \times 10^{-4}} = 37.755$$

2. Rendimiento de extracción (E)

$$E = \frac{1,47 \times 10^{-4} \times 10}{2 \times 10^{-4} \times 13} = 0,56$$