

03.74.08

C.N.E.A. Biblioteca	
ARCHIVO PUBLICACIONES	
Nº 1	AÑO 1974

CN-4 / 138

COMISION NACIONAL DE ENERGIA ATOMICA  
DEPENDIENTE DE LA PRESIDENCIA DE LA NACION  
AREA DE COMBUSTIBLES NUCLEARES  
DEPARTAMENTO DE REPROCESAMIENTO

SEPARACION DE URANIO POR EXTRACCION  
CON SOLUCION DE OXIDO DE TRIOCTILFOSFINA.  
Determinación espectrofotométrica con  
I-(2-tiazolilazo)-m-dimetilaminofenol

por

O.Cristallini y A.Gallego

BUENOS AIRES  
1974

COMISION NACIONAL DE ENERGIA ATOMICA  
DEPENDIENTE DE LA PRESIDENCIA DE LA NACION  
AREA DE COMBUSTIBLES NUCLEARES  
DEPARTAMENTO DE REPROCESAMIENTO

SEPARACION DE URANIO POR EXTRACCION  
CON SOLUCION DE OXIDO DE TRIOCTILFOSFINA,  
Determinación espectrofotométrica con  
1-(2-tiazolilazo)-m-dimetilaminofenol

por

O.Cristallini y A.Gallego

BUENOS AIRES

1974

RESUMEN

Se describe un método espectrofotométrico para determinación de trazas de uranio en soluciones acuosas impuras. El U(VI) se extrae con solución 0,1 M de óxido de trioctilfosfina en ciclohexano, a partir de soluciones nítricas. El color se desarrolla sobre una alícuota del extracto orgánico por adición de 1-(2-tiazolilazo)-m- dimetilaminofenol (TAM), en una mezcla de etanol-piridina y se mide la absorbancia a 575 nm. La absortividad molar del quelato a 575 nm es de  $4,20 \pm 0,03 \cdot 10^4 \text{ cm}^2 \cdot \text{mMol}^{-1}$ . El rango del método es de 0,25 a 50 ppm y el coeficiente de variación inferior al 3%. El límite de detección es de 0,10 ppm. La interferencia de algunos cationes es minimizada o eliminada por reducción selectiva o por formación de complejos previo a la extracción.

## 1. INTRODUCCION

Uno de los principales problemas de control analítico que se presentan en una Planta Nuclear que reprocesa elementos combustibles de uranio enriquecido, es el de determinar trazas de uranio en los efluentes de la misma. El elevado costo del uranio enriquecido y el estricto control de salvaguardia, llevan a la necesidad de disponer de métodos analíticos simples y rápidos, a la vez que muy sensitivos, para determinar del orden de unas pocas partes por millón de dicho elemento en los efluentes de proceso.

La determinación de uranio por fluorimetría (1), es el método más sensitivo que se dispone hasta el presente y por lo tanto ha sido ampliamente utilizado. Sin embargo este procedimiento requiere un tiempo de análisis muy largo y es muy difícil su adaptación al manipuleo remoto en celdas analíticas.

La determinación de uranio por polarografía, aún utilizando las técnicas polarográficas más avanzadas (polarografía de pulsos, diferencial, etc.), no es tan sensitivo como el método fluorimétrico, pero puede ser automatizado sin mayores dificultades (2). Sin embargo este procedimiento requiere el uso de una instrumentación muy compleja, lo cual reduce su confiabilidad.

Los métodos espectrofotométricos reúnen las condiciones de rapidez, simplicidad y confiabilidad requeridos. Por otra parte la obtención de reactivos cromógenos altamente sensitivos, como ser: Dibenzoilmetano (DBM) u:  $1,8,10^4$  (3),

u: coeficiente de absortividad molar:  $\text{cm}^2 \cdot \text{mMol}^{-1}$

P-dibenzoilmetano (pDBM),  $u: 3,10^4$ (4), 1-(2-tiazolilazo) -m-dimetilaminofenol (TAM),  $u: 3,9.10^4$ (5), Piridilazoresorcinol (PAR),  $u: 3,9.10^4$ (6), Arsenazo III,  $u: 1.10^5$ (7), Rodamina<sup>B</sup>  $u: 1,03.10^5$ (8), combinado con el uso de extractantes orgánicos específicos: tributilfosfato (TB)), óxido de trioctilfosfina (TOPO), exona, etc., han reducido el límite de detección de uranio por espectrofotometría a 0,02 ppm (8).

Emil Sørensen (5) ha introducido el TAM en la determinación espectrofotométrica de uranio. En este método el uranio se extrae como complejo de uranil-trinitrato de tetrapropilamonio en metil-isobutil-cetona (exona), y el extracto orgánico separado, equilibrado con una solución acuosa de TAM en una mezcla de piridina-clorhidrato de piridina 7/1.

En el método descrito en el presente trabajo, el uranio se extrae con una solución de óxido de trioctilfosfina (TOPO) en ciclohexano, y el desarrollo de color con el reactivo (TAM) se efectúa directamente en el extracto orgánico.

## 2. APARATOS Y REACTIVOS

Las medidas de absorbancia se llevaron a cabo en un espectrofotómetro Beckman DB, utilizando celdas de 1 cm de paso óptico.

Las medidas de pH se hicieron en peachímetro Beckman Zeromatic.

Frascos de vidrio de 10 ml y ampollas de decantación provistos de tapones de polietileno, fueron utilizados como recipientes de extracción.

Alícuotas del extracto orgánico sobrenadante se midieron utilizando pipetas Eppendorff de 100-200-500-1000 microlitros.

Solución patrón de Uranio:

Se preparó una solución patrón de uranio que contiene 3,22 mg/ml. El tenor de uranio de esta solución se determinó precisamente, por coulombimetría a potencial controlado.

Se prepararon a partir de esta solución patrón, soluciones diluidas que contienen 6,44 y 15,1 ppm de uranio en medio nítrico 3M.

Solución de 1-(2-tiazolilazo) -m-dimetilaminofenol:

Este reactivo ha sido obtenido siguiendo el procedimiento descrito por Skitte Jensen (10).

20 mg de TAM se disolvieron en 500 ml de solución al 10% de piridina en etanol 95%. Después de 24 hs, se filtró a través del papel de filtro. La solución así obtenida se utilizó durante 1 mes sin que se observe desviación alguna en los resultados obtenidos.

En muchos de los experimentos descritos en este trabajo, se utilizó una solución de TAM o, 1‰;

Solución 0,1M de óxido de trioctilfostina en ciclohexano:

Se utilizó óxido de trioctilfostina Eastman EK-7440.

38,7 g de TOPO se disolvió en 1 litro de ciclohexano.

Se utilizaron además las siguientes soluciones, preparadas con reactivos de grado p.a.

Solución de ácido ascórbico 1,2M.

Solución de fluoruro de potasio 10M.

Solución de hidróxido de sodio 10M.

Solución de ácido nítrico 14M.

Solución de  $Fe^{3+}$  0,33M.

Solución de  $Ti^{4+}$ : 1 mg/ml.

Solución de  $Zr^{4+}$  : 20 mg/ml.

Solución de  $Mo^{6+}$  : 20 mg/ml.

Solución de  $Cr^{6+}$  : 20 mg/ml.

Solución de  $V^{5+}$  : 20 mg/ml.

### 3. PROCEDIMIENTO

#### A.- Tratamiento preliminar

Pipetear en el recipiente de extracción una alícuota de 1 a 8 ml de muestra en medio  $NO_3H$  ó  $SO_4H_2$  dil., que contenga entre 2,5 y 500  $\mu g$  de uranio. Si la muestra contiene CR (VI), Fe (III) ó V(V), adicionar 0,5 ml de solución de ácido ascórbico 1,2M para reducir el Fe (III), a Fe (FII), CR (VI) a Cr (III) y V(V) a V(IV). Si la muestra contiene Ti, Zr, Th,  $Fe^{3+}$  y solo trazas de Al, adicionar como máximo 0,1 ml de solución de FK 10M, si la concentración de los iones interferentes no es conocida. Agregar suficiente solución de NaOH 10 M ó  $NO_3H$  14 M para llevar la solución final a 1-3M  $H^+$  y 1-4M  $NO_3^-$ .

#### B.- Extracción

Más del 95% del uranio contenido en un volumen acupso final de 10 ml, puede ser extraído con sólo 2 ml de 2 ml de solución 0,1M de TOPO en ciclohexano, siempre que el contenido en U no exceda los 500  $\mu g$ . Para cantidades de 500 a 1000  $\mu g$  es necesario utilizar 5 ml de solución de TOPO.

Una vez adicionado el extractante, se agita durante 5 minutos y se deja de cantar o se centrifuga.

#### C.- Desarrollo de color

Transferir con una micropipeta de 0,1 a 1 ml de extracto orgánico y adicionar 4 ml de solución del reactivo TAM.

La solución coloreada final debe contener entre 0,25 y 5  $\mu\text{g}$  de U por ml. Transferir a una celda de 1 cm de paso óptico y medir la absorbancia, después de 5 minutos del desarrollo de color a 575 nm contra un blanco preparado utilizando los mismos reactivos.

#### 4. DISCUSION Y RESULTADOS

Al igual que muchos otros agentes quelantes cromógenos, el TAM desarrolla color con el ión uranilo extraído en una solución de TOPO en ciclohexano. Debido a que la solución del reactivo en medio etano-piridina es perfectamente miscible con la solución de TOPO en ciclohexano, el desarrollo de color se llevó a cabo directamente en el extracto orgánico, en lugar de re-extraer el uranio en un medio acuoso.

##### 4.1 Efecto de la concentración de piridina

Horton y White (3) mostraron la conveniencia de la piridina respecto a respecto a otras bases ensayadas, como regulador de pH en la determinación espectrofotométrica de uranio extraído en solución de TOPO en ciclohexano, utilizando como agente cromógeno una solución de dibenzoilmetano en etanol 95%. Sørensen (5) también utilizó piridina-clorhidrato de piridina como buffer en la determinación de uranio con TAM.

Alrededor de 1-1,5 mmol de  $\text{NO}_3\text{H}$  se extraen por cada mol de TOPO, en ausencia de otros iones metálicos extractables, para una concentración de  $\text{NO}_3\text{H}$  en la fase acuosa de 1 a 4M (9). La piridina neutraliza este exceso de  $\text{NO}_3\text{H}$  extraído junto con el uranio, produciendo un medio buffer no acuoso. Por otra parte la piridina y el alcohol reducen la estabilidad del complejo

///

///

U-TOPO, de tal forma que el uranio reaccionará más favorablemente con el reactivo cromógeno.

El efecto de diferentes concentraciones de piridina en una solución  $0,9 \cdot 10^{-4}$  M TAM,  $1,35 \cdot 10^{-5}$  M  $UO_2^{++}$ , 10% TOPO/ciclohexano en etanol 95% se muestra en la tabla I. La relación piridina-nitrato de piridina, se calculó sobre la base de una concentración 0,15M de  $NO_3H$  en el extracto orgánico. En cada caso se indica también el pH del medio.

En la figura I se graficaron los valores de la absorptividad molar en función del % (v/v) de piridina, dados en la tabla I.

En la tabla II se muestra el efecto de la relación piridina-clorhidrato de piridina en una solución  $1,35 \cdot 10^{-5}$  M  $UO_2^{++}$ ,  $4 \cdot 10^{-5}$  M TAM, 0,9M piridina, 10% TOPO/ciclohexano en etanol 95%.

En la misma tabla se dan los valores de pH, y en la figura UU se grafican los valores de absorptividad molar en función de la relación piridina-clorhidrato de piridina.

Como se puede apreciar la absorptividad molar se mantiene constante en el rango de pH de 5,5 a 4, disminuyendo cuando la concentración de piridina es inferior a 0,5% es decir a un pH inferior a 4.

Por otra parte, cuando la concentración de piridina se mantiene constante en 7,2% (v/v), el valor de la absorptividad molar no varía cuando la relación piridina-clorhidrato de piridina es mayor de 3, es decir a un pH superior a 3,9.

Cuando la relación piridina-clorhidrato de piridina es inferior a 3, es decir a un pH inferior a 3,9 la absorptividad molar disminuye bruscamente.

De acuerdo con Sørensen (5) el quelato de U-TAM se disocia a bajos valores de pH. Por otra parte cuando el pH es muy elevado, el exceso de reactivo no complejoado adquiere un color similar al del quelato U-TAM, produciendo errores positivos.

#### 4.2 Efecto de la concentración de TAM

El TAM en solución alcohólica que contiene 10% de piridina, 20% TOPO/cicloexano, presenta un pico de máxima absorbancia a 500 nm. A una longitud de onda comprendida entre 490-510 nm, el coeficiente de absorptividad molar es de  $2,8 \cdot 10^4 \text{ cm}^2 \text{ mmol}^{-1}$ .

El quelato de U-TAM presenta su máxima absorbancia a 575 nm en solución etanol-10% piridina-20% cicloexano, medido contra un blanco de la misma composición sin uranio. A dicha longitud de onda el coeficiente de absorptividad molar del TAM es de  $1 \cdot 10^3$ , medido contra etano. Por esta razón el uso de elevada concentración de TAM en la solución coloreada, involucra una elevada absorbancia del blanco.

En la figura III se muestra el efecto de la concentración de TAM, en solución etano-piridina-cicloexano, sobre el coeficiente de absorptividad molar, para una concentración de uranio de  $0,95 \cdot 10^{-5} \text{ M}$ .

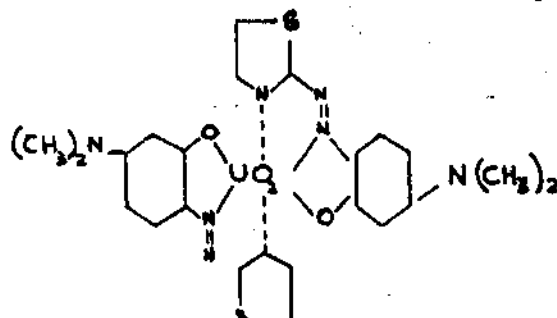
Para mantener la absorbancia del blanco a un nivel razonable se eligió una concentración de TAM en la solución final de  $1,2 \cdot 10^{-4} \text{ M}$ , suficiente para una concentración máxima de uranio en dicha solución de  $2,1 \cdot 10^{-5} \text{ M}$  (5µg/ml).

Para esta concentración de TAM la absorbancia del blanco, usando alcohol etílico como referencia es de 0,12.

#### 4.3 Efecto de la relación molar $UO_2^{++}/TAM$

En la figura IV se grafica el valor de la absorptividad molar del quelato U-TAM, en medio etanol-piridina-cicloexano, en función de la relación molar  $UO_2^{++}/TAM$ .

El quelato que forma el TAM con el ión uranilo puede escribirse:



La fórmula indica que la relación  $UO_2^{++}/TAM$  en el quelato es de 0,5. Sin embargo como puede apreciarse en la figura IV, el desarrollo de color es incompleto cuando la relación  $UO_2^{++}/TAM$  es mayor de 0,3. Esto demuestra que el compuesto formado es un complejo débil, que requiere el exceso de 1 mol de TAM sobre la cantidad estequiométrica para completar la reacción.

Para confirmar esto se hicieron 20 determinaciones en el rango comprendido entre 0,2 y 0,4. Un análisis estadístico de los datos obtenidos, indica que la absorptividad molar es significativamente menor (nivel de confianza 95%) para una relación  $UO_2^{++}/TAM$  de 0,35.

#### 4.4 Efecto del tiempo y temperatura

La absorbancia del quelato de U-TAM en medio etano-piridina-cicloexano se mantuvo constante, después de 5 minutos de adicionar el reactivo cromógeno y dentro de los 10 días.

Cambios de temperatura ambiente de  $\pm 5^{\circ}C$  provocaron un cambio en la absorbancia menor de 0,004 unidades, para un valor de absorbancia inferior a 0,3.

Para valores superiores la variación cae dentro del error de lectura.

En la figura V se muestra la variación de la absorbancia de una muestra en función del tiempo.

#### 4.5 Efecto del medio

Se ensayó el efecto de diferentes diluyentes en el desarrollo de color del quelato U-TAM.

Por cada ml de extracto orgánico (TOPO/0,1M/cicloexano), que contiene  $5,17 \cdot 10^{-5}$  M de uranio se adicionaron 4 ml de solución 0,1% de TAM, 10% piridina, en diferentes medios (ver tabla III).

Los resultados obtenidos muestran que el alcohol etílico es el más conveniente de los diluyentes ensayados.

Los valores de absorptividad molar obtenidos cuando se utilizó una solución de TBP 2% en kerosene decolorado, como extractante, fueron similares a los obtenidos utilizando TOPO en cicloexano ( $4,23 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^2 \text{ mmo}^{-1}$ ). En este caso es necesario sin embargo, adicionar 9 ml de la solución de TAM en medio etanol-piridina por cada ml de extracto orgánico, para que ambas fases sean miscibles.

#### 4.6 Interferencias

Se estudió la interferencia de algunos cationes que son extraídos en solución de TOPO/cicloexano, de un medio  $\text{NO}_3\text{H}$  1-7M.  $\text{Sb}^{3+}$ ,  $\text{Hf}^{4+}$ ,  $\text{Ti}^{4+}$ ,  $\text{Mo}^{6+}$ ,  $\text{Bi}^{3+}$ , son parcialmente extraídos, en tanto que  $\text{Cr}^{6+}$ ,  $\text{Au}^+$ ,  $\text{Sn}^{4+}$ ,  $\text{Zr}^{4+}$ , son completamente extraídos (9).

Se determinó uranio a partir de soluciones sintéticas que contienen 15,1 ppm de U y de 0 a 2000 ppm del catión ensayado, ácido ascórbico o fluoruro de potasio fueron adicionados antes de la extracción. Se extrajo con igual volumen de solución 0,1M de TOPO en ciclohexano. 1 ml del extracto orgánico se diluyó a 5 ml con solución 0,1% de TAM en piridina 10%-etanol 95%.

En la tabla IV se muestra la interferencia de los cationes ensayados. Como el coeficiente de variación del método es de aproximadamente 3%, variaciones en la medida de la absorbancia del 3% o menos se consideran dentro del error del método. Todos los cationes ensayados ocasionan un error positivo. La interferencia de  $Zr^{4+}$ ,  $Ti^{4+}$  y  $Mo^{6+}$ , así como también de otros cationes cuadrivalentes es eliminada por adición FK a la solución acuosa antes de la extracción. El complejo del catión con el ión fluoruro, no se extrae en la solución de TOPO/ciclohexano.

Hasta 2,5 mmoles de fluoruro, en ausencia de otros fluoruros complejos no afecta a la extracción del uranio en medio  $NO_3H$  (3). Cuando la cantidad de fluoruro se incrementa por encima de este valor, se reduce la extracción del uranio, ocasionando errores negativos.

Cuando la muestra contiene aluminio, se debe adicionar suficiente fluoruro para complejar todo el AL presente y un exceso suficiente para complejar el catión que interfiere.

La interferencia de  $Fe^{3+}$ ,  $Cr^{6+}$  y  $V^{5+}$ , es eliminada completamente por reducción selectiva a  $Fe^{2+}$ ,  $Cr^{3+}$  y  $V^{4+}$  respectivamente, antes de la extracción, con ácido ascórbico.

#### 4.7 Sensibilidad y precisión

Se llevaron a cabo 2 series de 30 determinaciones cada una para hallar la precisión del método propuesto.

Serie A: Se midieron alícuotas de 50-100-200-500-1000 microlitros de una solución de TOPO en ciclohexano que contiene 20,6 ppm de uranio. Se adicionaron en cada caso 4 ml de solución de TAM 0,1% en piridina 10% - etanol 95%. Se midió la absorbancia contra un blanco de reactivos.

Serie B: Se extrajo uranio a partir de una solución patrón que contiene 6,44 ppm de uranio en medio  $\text{NO}_3\text{H}$  3M, con una solución 0,1M TOPO/ciclohexano, utilizando diferentes relaciones de volumen acuoso/orgánico: 0,25-0,5-1-2-3-4-. Se adicionó por cada ml de extracto orgánico 4 ml de la solución de TAM 0,1%.

Los resultados experimentales se muestran en la tabla V.

Se llevaron a cabo 5 determinaciones para cada concentración de uranio desde 0,25 a 5 ppm, siguiendo los procedimientos A ó B. Los valores de absorbancia obtenidos en cada caso muestran coeficientes de variación de 0,5 a 3%.

La absorbancia medida contra un reactivo blanco está relacionada con la concentración de uranio por medio de la siguiente ecuación:

$$A = \mu (\text{cm}^2 \text{ mmol}^{-1}) \cdot C_U (\text{mmol cm}^{-3}) \cdot l (\text{cm}) \quad (1)$$

Del análisis por regresión (11) de los datos obtenidos se llega a un coeficiente de absortividad molar  $\mu = 4,20 - 0,03 \text{ cm}^2 \text{ mmol}^{-1}$ , lo que significa que la Ley de Beer se cumple en el rango de concentración estudiado. Por otra parte se puede observar (procedimientos B) que es posible utilizar en la etapa de extracción, un volumen de solución de TOPO 4 veces inferior al volumen acuoso sin que se afecten los resultados obtenidos.

La concentración de uranio en microgramos por ml (ppm) se calcula utilizando la siguiente expresión, derivada de (1):

$$C_U \text{ (ppm)} = 5,67 A.v/a.r.$$

A: Absorbancia

v: Volumen de solución final (ml)

a: Alícuota del extracto orgánico

r: Relación de volumen orgánico/acuoso en la extracción.

El límite de detección, definido como la concentración de uranio que da una absorbancia significativamente diferente que la del reactivo blanco, es de 0,10 ppm, a un nivel de confianza del 99%.

## 5. CONCLUSIONES

El procedimiento desarrollado en el presente trabajo tiene la ventaja de no requerir un control estrecho de la acidez, siendo además innecesaria la adición de agentes salinos para extraer cuantitativamente el uranio.

Por otra parte el extractante orgánico empleado, TOPO/ciclohexano, posee un elevado coeficiente de distribución (100) (9), lo que permite concentrar el uranio en el extracto orgánico, aumentando así la sensibilidad del método.

Por último no se requiere la reextracción del uranio en una fase acuosa, ya que el desarrollo de color se efectúa directamente en el extracto orgánico.

Si bien la interferencia de diversos iones puede eliminarse por reducción

///

selectiva con ácido ascórbico o por formación de complejos con ión fluoruro, el procedimiento descrito no es tan específico como el utilizado por Sørensen.

BIBLIOGRAFIA

1. C.J. Rodden, Analysis of Essential Nuclear Reactor Materials U.S. AEC TID-21384 (1964).
2. D. Thiele, G. Baumgärtel; polarographic Investigations of Automatic Determinations of Uranium, in Fuel solutions, KFK-869.
3. Charles A. Horton, J.C. White; Separation of Uranium by solvent extraction with TOPO-Direct Colorimetric Determination with Dibenzoylmethane. Anal. Chem. 30, 11, 1779-84 (1958).
4. H. Ishidate, Y. Yamane, Yokugaku Aasshi 77, 386-95 (1957).
5. Emil Sørensen; A new sensitive Reagent for Uranium, Acta Chem. Scandinavica 14,5, 965-68 (1960).
6. T.M. Florence, Y. Farrar, Anal. Chem. 35,1613 (1963).
7. V.F. Luk'yanov, S.B. Savvin, J.V. Nikol'skaya, Photometric determination of microamount of Uranium by means of Arsenazo III, Zh. Analit. Khim.15, 3, 311-14 (1960).
8. H.H.Ph. Moeken, W.A.H. Van Neste, Absorptiometric Determination of microgram amount of Uranium with Rodamine B, ETR-196 (1966).
9. J.C. White, A.S.T.M. Spec. Tech. Public. N°238, (1958).

10. Skitte Jensen, 1-(2-Thiazolylazo)-2-oxiaryl Compounds as Complexometric Metal Indicators, *Acta Chemica Scandinavica* 14, 927-32 (1960).
11. Y. Lacroxi, *Analyse Chimique-Interpretation des resultas par le calcule statistique-Masson Editeurs-Paris* (1962).

T A B L A I

Piridina		Piridina NO <sub>3</sub> H.Piridina	pH	Absorptiv.molar cm <sup>2</sup> . mmol <sup>-1</sup>
%(v/v)	mol/l			
0	0	---	2,1	1,40 × 10 <sup>4</sup>
0,18	0,023	0,5	3,3	3,80 × 10 <sup>4</sup>
0,36	0,045	2	3,8	4,15 × 10 <sup>4</sup>
0,72	0,090	5	4,1	4,20 × 10 <sup>4</sup>
1,26	0,157	9,5	4,2	4,20 × 10 <sup>4</sup>
1,80	0,225	14	4,6	4,25 × 10 <sup>4</sup>
3,60	0,450	29	4,9	4,20 × 10 <sup>4</sup>
5,40	0,675	44	5,2	4,25 × 10 <sup>4</sup>
7,20	0,90	59	5,3	4,17 × 10 <sup>4</sup>
10,8	1,35	89	5,5	4,23 × 10 <sup>4</sup>
14,4	1,80	119	5,5	4,19 × 10 <sup>4</sup>

T A B L A II

ClH. Piridina Mol/l	Piridina Mol/l	Piridina ClH. Piridina	pH	Absorptiv.molar $\text{cm}^2 \cdot \text{mmol}^{-1}$
0	0,9	---	5,15	$4,22 \times 10^4$
0,09	0,81	9	4,30	$4,15 \times 10^4$
0,22	0,68	3,2	3,90	$4,10 \times 10^4$
0,30	0,60	2	3,75	$3,85 \times 10^4$
0,43	0,47	1,1	3,55	$3,48 \times 10^4$
0,52	0,38	0,87	3,35	$3,18 \times 10^4$
0,72	0,18	0,25	2,90	$2,21 \times 10^4$
0,86	0,036	0,04	1,95	$0,65 \times 10^4$

T A B L A III

Solvente utilizado	Absorptiv.molar
	$\text{cm}^2 \cdot \text{mmol}^{-1}$
Alc. metílico	$3,9 \times 10^4$
Alc. etílico	$4,3 \times 10^4$
Alc. isopropílico	$2,6 \times 10^4$
Alc. propílico	$3,5 \times 10^4$
Alc. butílico (x)	$2,3 \times 10^4$
Etanol-dimetilsul- fóxido	$2,1 \times 10^4$

(x) Se formó un precipitado que se disolvió al  
adicionar 2 ml. de piridina.

En todos los casos el máximo de absorbanza se  
registró a 575 nm.

T A B L A I V

Ión adic.	Conc. del ión	ac. ascórbico		Absorb.	Error
		FK			
---	ppm	mg.	mg	---	%
Fe <sup>3+</sup>	0	--	--	0,530	-0,9
	180	--	--	0,545	+2
	920	--	--	0,580	+9
	1840	--	--	0,640	+20
	1840	20	--	0,594	+12
	1840	40	--	0,563	+5
	1840	100	--	0,535	0
Mo <sup>6+</sup>	0	--	--	0,545	+2
	200	--	--	0,550	+3
	1000	--	--	0,561	+5
	2000	--	--	0,699	+31
	2000	--	94	0,538	+0,6
Cr <sup>6+</sup>	0	--	--	0,550	+3
	200	--	--	1,3	+144
	1000	--	--	--	
	2000	--	--	--	
	2000	20	--	0,535	0
	2000	40	--	0,535	0
	2000	100	--	0,539	+0,7

T A B L A I V (cont.)

Ión adic.	Conc. del ión	ac.ascórbico	FK	Absorb.	Error
--	ppm	mg	mg	--	%
Ti <sup>4+</sup>	0	--	--	0,542	+ 1,3
	100	--	--	0,673	+26
	500	--	--	0,720	+35
	700	--	--	0,750	+40
	100	--	94	0,516	- 3,6
Zr <sup>4+</sup>	500	--	94	0,538	+ 0,6
	0	--	--	0,550	+ 3
	200	--	--	--	
	1000	--	--	--	
	2000	--	--	--	
	200	--	94	0,545	+ 2
	1000	--	94	0,550	+ 3
	2000	--	94	0,545	+ 2
	2000	--	20	--	
	2000	--	47	0,720	+35
V <sup>5+</sup>	2000	--	70	0,582	+ 9
	0	--	--	0,540	+ 0,9
	2000	--	--	1,15	+115
	2000	20	--	0,530	- 0,9
	2000	40	--	0,545	+ 2
	2000	100	--	0,535	

FIGURA I

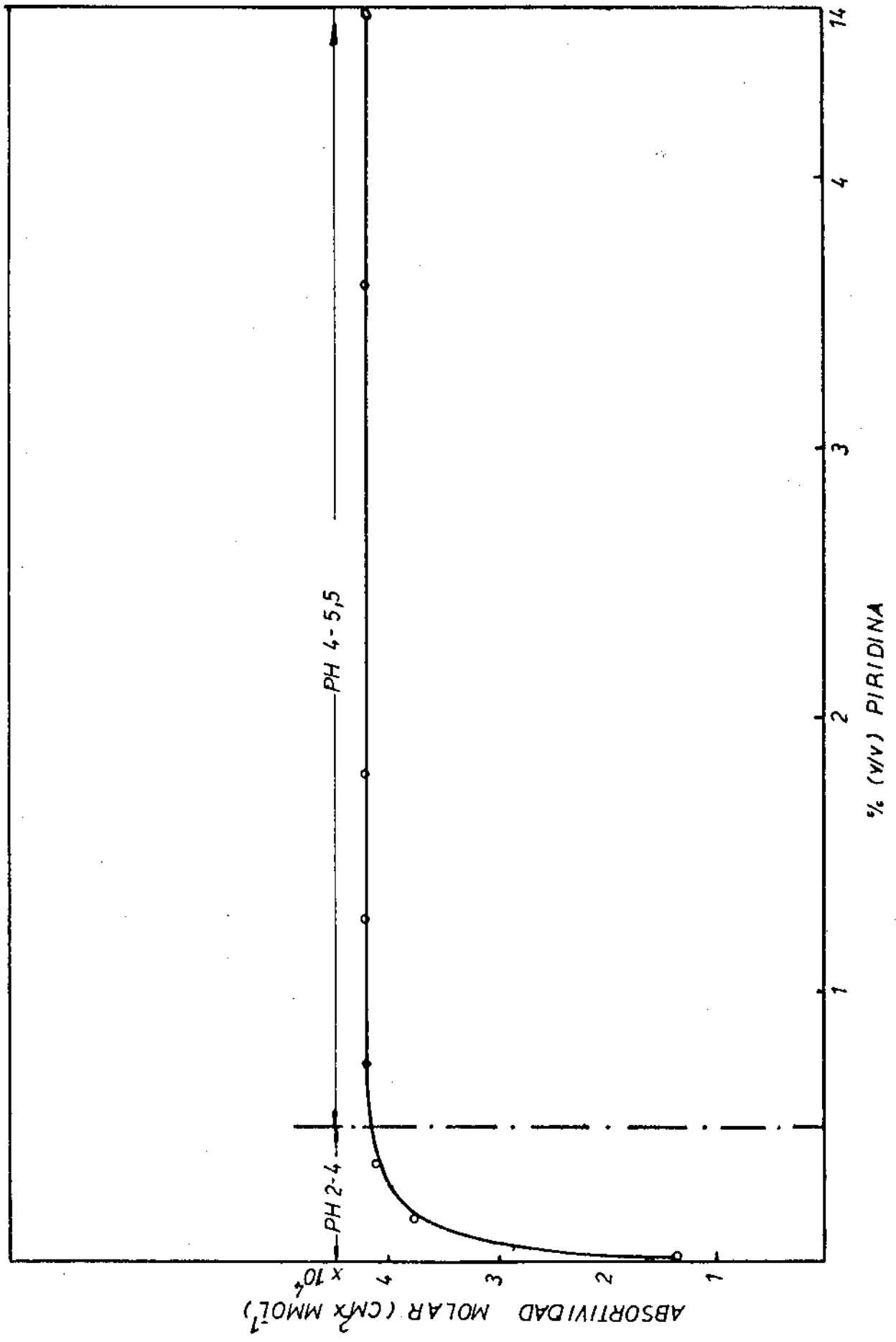


FIGURA II

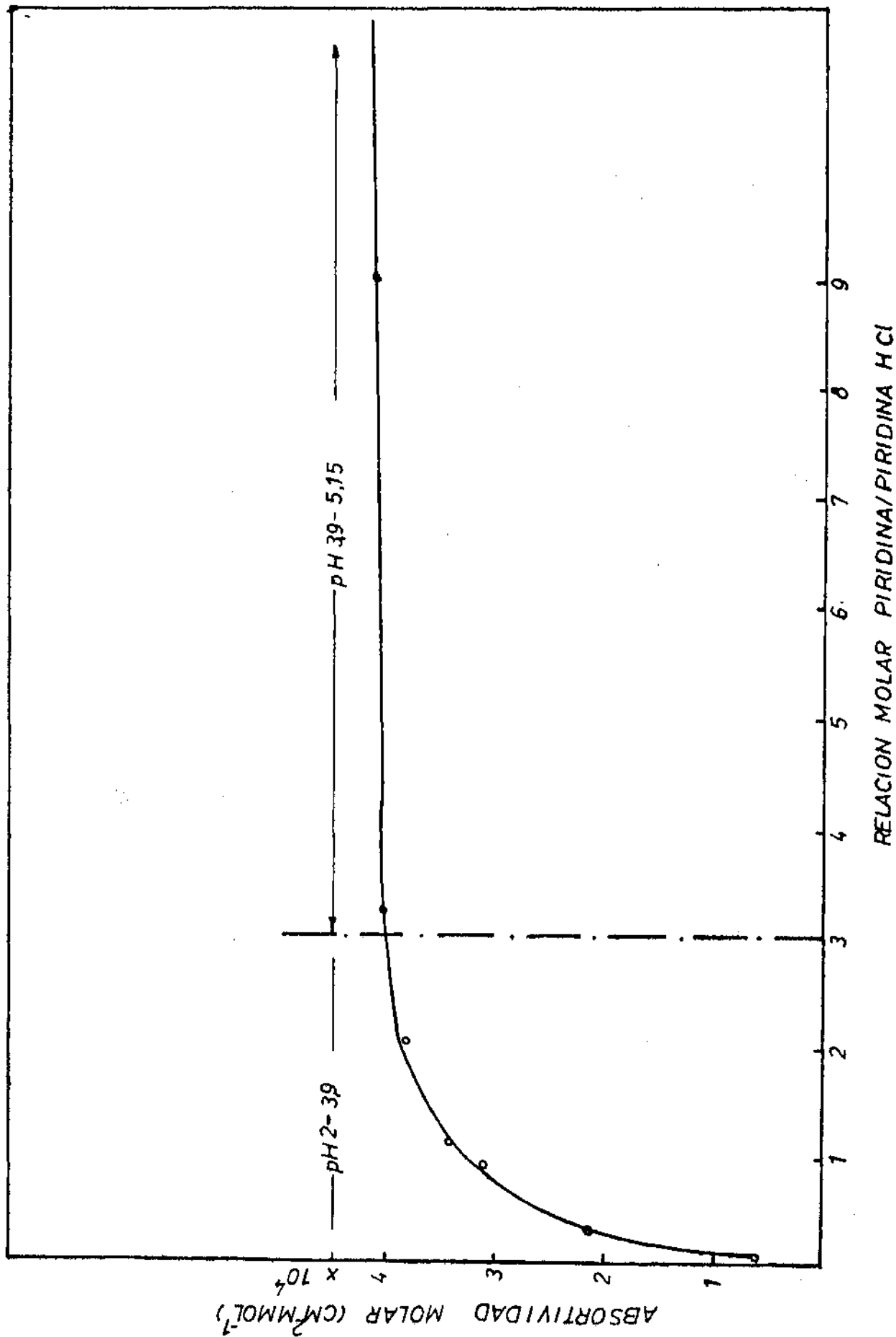


FIGURA III

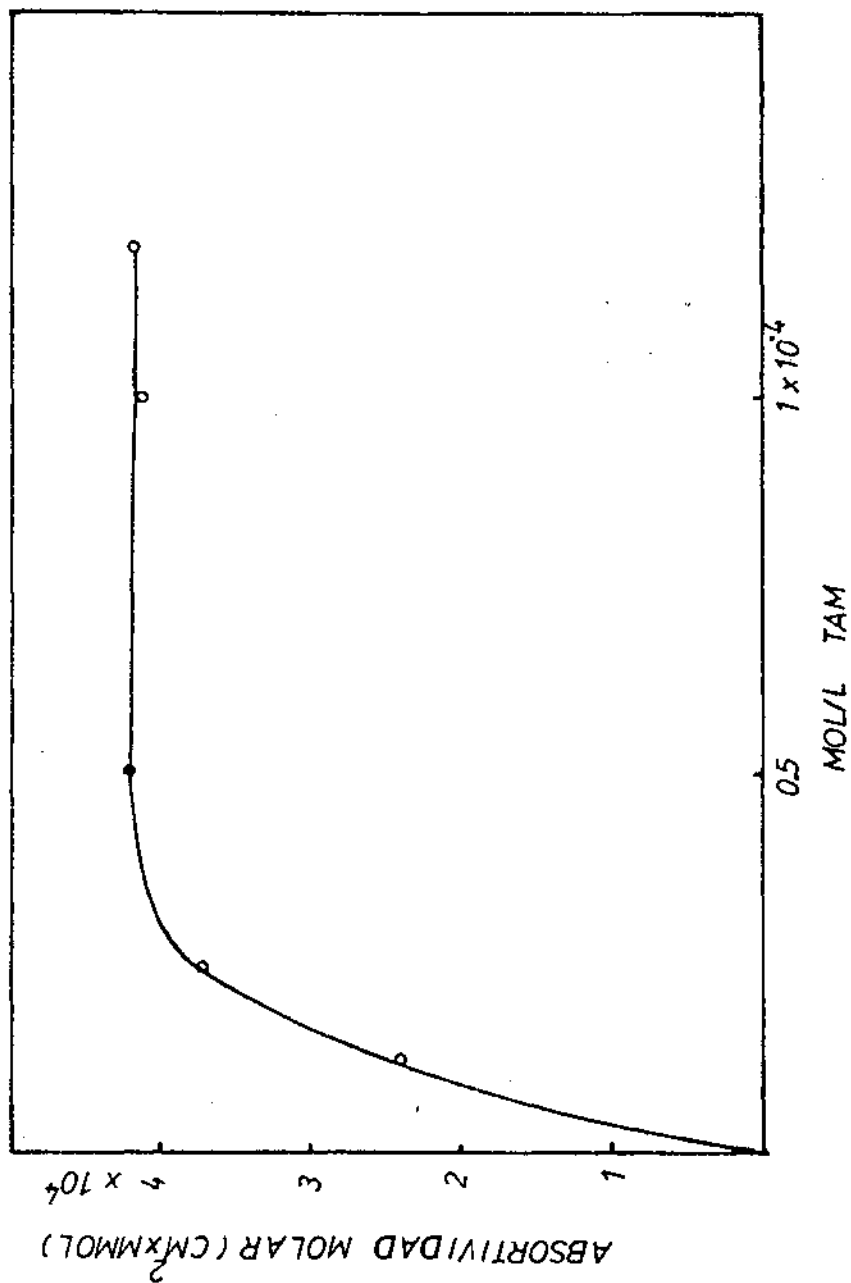


FIGURA IV

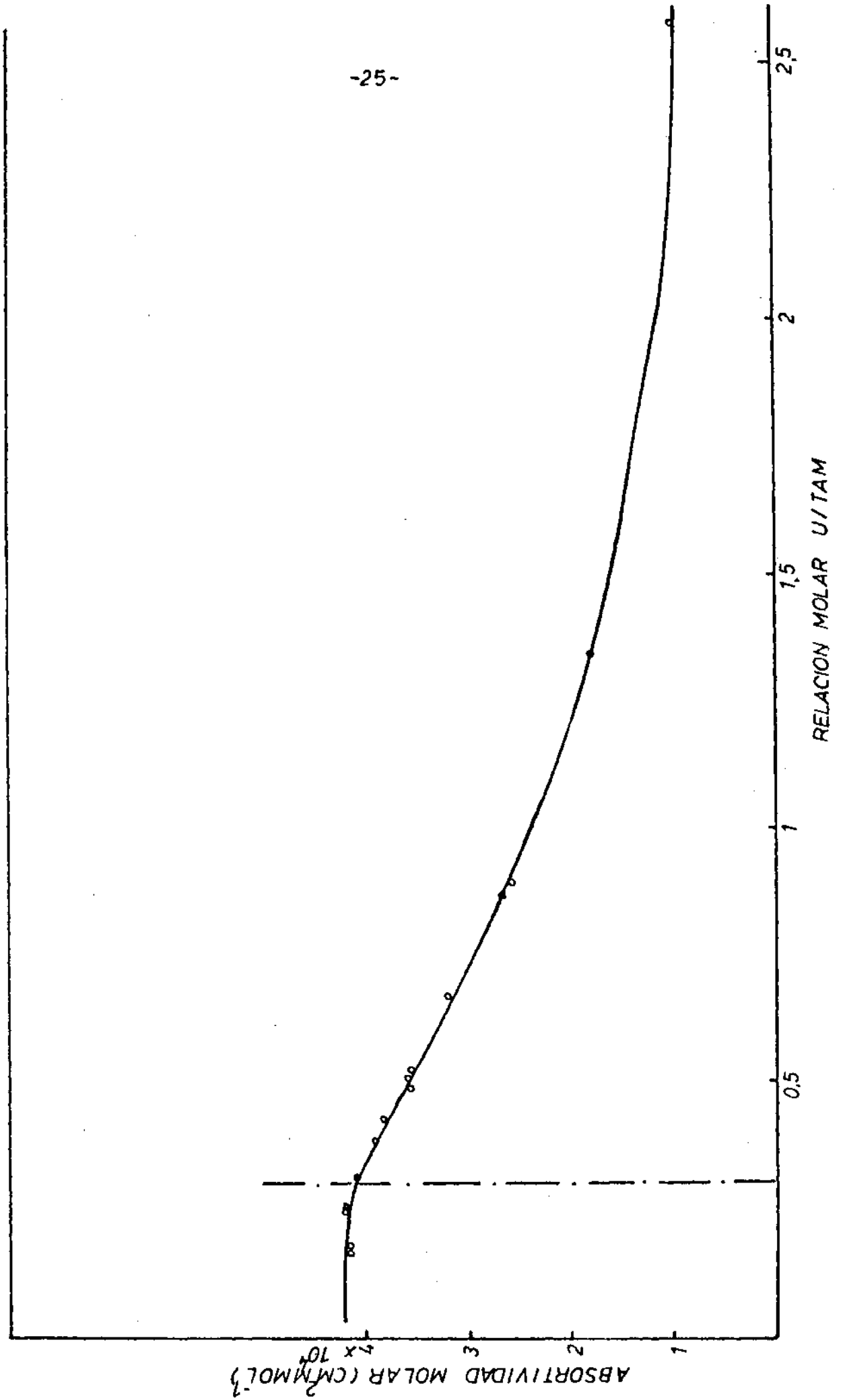


FIGURA V

