

C.N.E.A. Biblioteca	
ARCHIVO PUBLICACIONES	
Nº 1	AÑO 1976

03.76.17

CNEA-NT 7/76

REPUBLICA ARGENTINA
COMISION NACIONAL DE ENERGIA ATOMICA
Dependiente de la Presidencia de la Nación

GERENCIA DE INVESTIGACIONES

DETERMINACIÓN DE TRAZAS DE COBRE EN AGUA PESADA

Cronoamperometría lineal de redisolución anódica

Jorge F. Magallanes, Aurora Caridi, Osvaldo O. Guido

BUENOS AIRES

Marzo 1976

DETERMINACION DE TRAZAS DE COBRE EN AGUA PESADA-Cronoamperometría
lineal de redisolución anódica.

Introducción.

En la Central Nuclear Atucha I se tiene necesidad de un control analítico periódico de cobre en el agua pesada del sistema de purificación del circuito primario. Es conveniente disponer de un procedimiento que emplee un volumen pequeño de muestra, lo cual permite ahorrar un material costoso y manipular con mayor seguridad radiológica.

El presente trabajo tiene por objeto describir un método de determinación de ese elemento en concentraciones comprendidas entre 1 y 50 ppb⁽¹⁻⁴⁾ en agua pesada.

La técnica aplicada se basa en la concentración catódica del cobre en un electrodo de disco rotatorio de carbón vítreo y la lectura del máximo de intensidad (o su derivada en función del tiempo) durante su posterior redisolución anódica a potencial variable linealmente con el tiempo.

Aparatos y materiales.

- Polarógrafo oscilográfico Chemtrix
- Voltímetro digital Solartron
- Motor rotatorio sincrónico Sargent
- Electrodo de disco rotatorio de carbón vítreo (Apéndice I)
- Electrodo de calomel saturado
- Micropipetas Eppendorf
- Celda electrolítica de 20 ml de capacidad (Figura I)

Todo el material volumétrico y los recipientes de almacenamiento deben ser de plástico.

Reactivos.

Todos los reactivos deben ser grado electrónico y las soluciones preparadas con ellos debidamente purificadas. (Apéndice III).

El agua utilizada en todos los casos debe ser desionizada y posteriormente bidestilada sobre cuarzo.

- Solución reguladora 1M NH_4NO_3 - 1M NH_4OH (electrolito soporte).
- Solución $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$ 10^{-2}M , preparada disolviendo Hg bidestilado en HNO_3 concentrado. Acidéz nítrica final aprox. 0,01 M.
- Solución patrón de cobre (5 $\mu\text{g}/\text{ml}$), preparada por dilución acuosa de una solución conteniendo 5 mg Cu/ml en HNO_3 0,1M. Se debe utilizar cobre de pureza espectrográfica.
- Nitrógeno, pureza 4 bandas.

Procedimiento.

Se colocan en la celda de trabajo: 5 ml de muestra, 5 μl de la solución mercúrica y 1 ml de la solución reguladora. Se purga el O_2 disuelto mediante pasaje de una corriente de N_2 durante 10 minutos.

Se lleva a cabo la electrólisis rotando el electrodo, previamente activado (Apéndice II), a 500 r.p.m. durante 2 minutos, a un potencial de -1.0V vs. electrodo de calomel saturado (E.C.S.)

Se detiene la agitación. Se deja la solución en reposo 30 segundos. Durante este intervalo se desplaza el potencial a -0.7V. Transcurrido dicho período se comienza la redisolución anódica con una rampa de potencial de pendiente 500 mV/seg y amplitud 1 V. La escala de sensibilidad apropiada de acuerdo al rango de concentración estudiado fue de 40 μA de escala total.

Para cada concentración a determinar se deberán realizar 3 depósitos y anodizaciones consecutivos y leer la altura del pico

de la derivada de la intensidad respecto del tiempo del tercer ensayo, dado que a partir de éste ya se obtienen resultados reproducibles.

Una vez efectuada la determinación se retira el electrodo de la celda y se remueve de su superficie la amalgama depositada frotándolo con un papel de filtro suave.

Se repite el procedimiento descrito con agregados sucesivos de solución patrón de cobre entre 5 y 20 μ l, de acuerdo al valor leído para la muestra.

Con los valores de altura de pico y concentración se construye la curva de trabajo.

Se recomienda disponer de 4 puntos experimentales como mínimo y ajustar la curva por el método de cuadrados mínimos.

Idéntico procedimiento se deberá seguir para el ensayo en blanco, en el que la muestra deberá reemplazarse por agua bidestilada.

Se aconseja que ésta sea la primera determinación para verificar que el fondo al potencial de trabajo sea despreciable.

La figura II muestra los barridos anódicos obtenidos y la figura III el método de medida de las alturas de pico.

En la figura IV se observa la curva de trabajo correspondiente.

Características del método.

- Interfieren los iones electroactivos al potencial de trabajo.
- La reproducibilidad del método es del orden de 20% para una concentración de 5 ppb y 5% para 50 ppb.

Bibliografía:

- (1) FLORENCE, T.M., J. Electroanal. Chem., 27, 273-281, (1970).
- (2) FLORENCE, T.M., BATLEY, G.E., J. Electroanal. Chem., 55, 23-43, (1974).
- (3) VASSOS, BASIL, H., MARK, HARRY, B., J. Electroanal. Chem. 13, 1-9, (1967).
- (4) ROIZENBLAT, E.M., VERETINA, G.N., J. Analytical Chem. (U.S.S.R.) 29, 2043, (1974).

APENDICE I

Construcción del electrodo

El electrodo de trabajo consta de una barra de carbón vítreo de 3 mm de diámetro y 1 cm de longitud sellado a un tubo de vidrio (a), cuyo diámetro deberá ser el apropiado para poder ensamblarlo al motor rotatorio sincrónico. La superficie expuesta deberá pulirse con papel de esmeril de grano sucesivamente más fino hasta obtener una superficie plana sin ningún tipo de irregularidades. Se perfecciona la superficie puliéndola con papel de filtro hasta obtener un brillo espejado.

(a) El sellado puede efectuarse: 1) por fusión del tubo de vidrio sobre el carbón vítreo; 2) mediante el uso de resina epoxi. Se aconseja el primero dado que la resina se deteriora con el tiempo.

APENDICE II

Activación del electrodo

El electrodo es electroquímicamente activado por voltametría cíclica (desde $-0,7$ V a $+0,3$ V vs. E.C.S.) aplicada a una solución de cobre de 50 a 100 ppb, acondicionada con el electrolito soporte y la solución mercúrica como se indica en el procedimiento descripto.

Cada ciclo consiste en un depósito de aproximadamente 15 segundos a $-0,7$ V seguidos por un barrido anódico, de 500 mV/seg, hasta $+0,3$ V. Con esto se redisuelve el depósito, luego el potencial retorna nuevamente a $-0,7$ V y se repite el ciclo. Se continúa la operación hasta que la altura del pico de redisolución sea constante. Se estima en 1 hora el tiempo apropiado de activación. Durante la misma la solución deberá agitarse rotando el electrodo a 500 r.p.m. mediante el uso de un motor sincrónico.

Cuando no se opera con el electrodo se aconseja mantenerlo sumergido en la solución de cobre en la cual se lo activó.

Se observó que durante un mes de trabajo no fue necesaria una nueva activación del mismo.

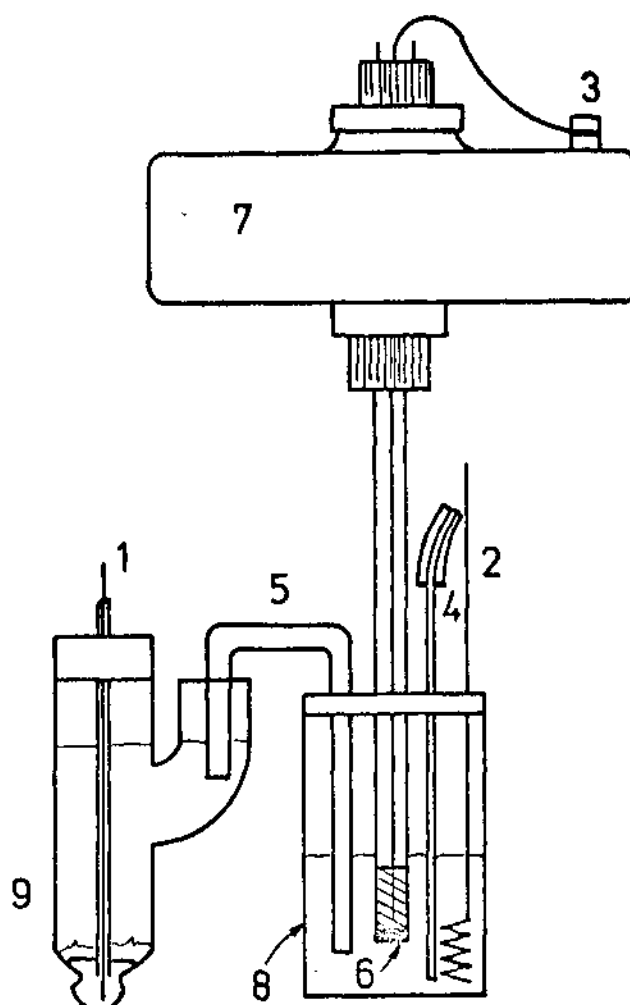
APENDICE III

Purificación de reactivos

Las soluciones de reactivos empleadas deberán purificarse de posibles elementos por medio de una electrólisis con cátodo de mercurio ("pool") a $-1,0$ V. El ánodo puede ser un electrodo de platino.

Se continúa el pasaje de corriente hasta obtener un blanco aceptable, controlado por redisolución anódica.

Dado que se opera con concentraciones bajas, es aconsejable purificar pequeñas cantidades de reactivos, para disminuir los riesgos de la fácil contaminación a través del tiempo.



- 1 Terminal de contacto del electrodo de referencia
- 2 " " " " " auxiliar
- 3 " " " " " de trabajo
- 4 Tubo burbujeador de N_2
- 5 Puente salino
- 6 Electrodo de trabajo
- 7 Motor sincrónico
- 8 Celda de plástico
- 9 Electrodo de referencia (E.C.S.)

FIGURA I

Disposición de los electrodos y de la celda de trabajo.

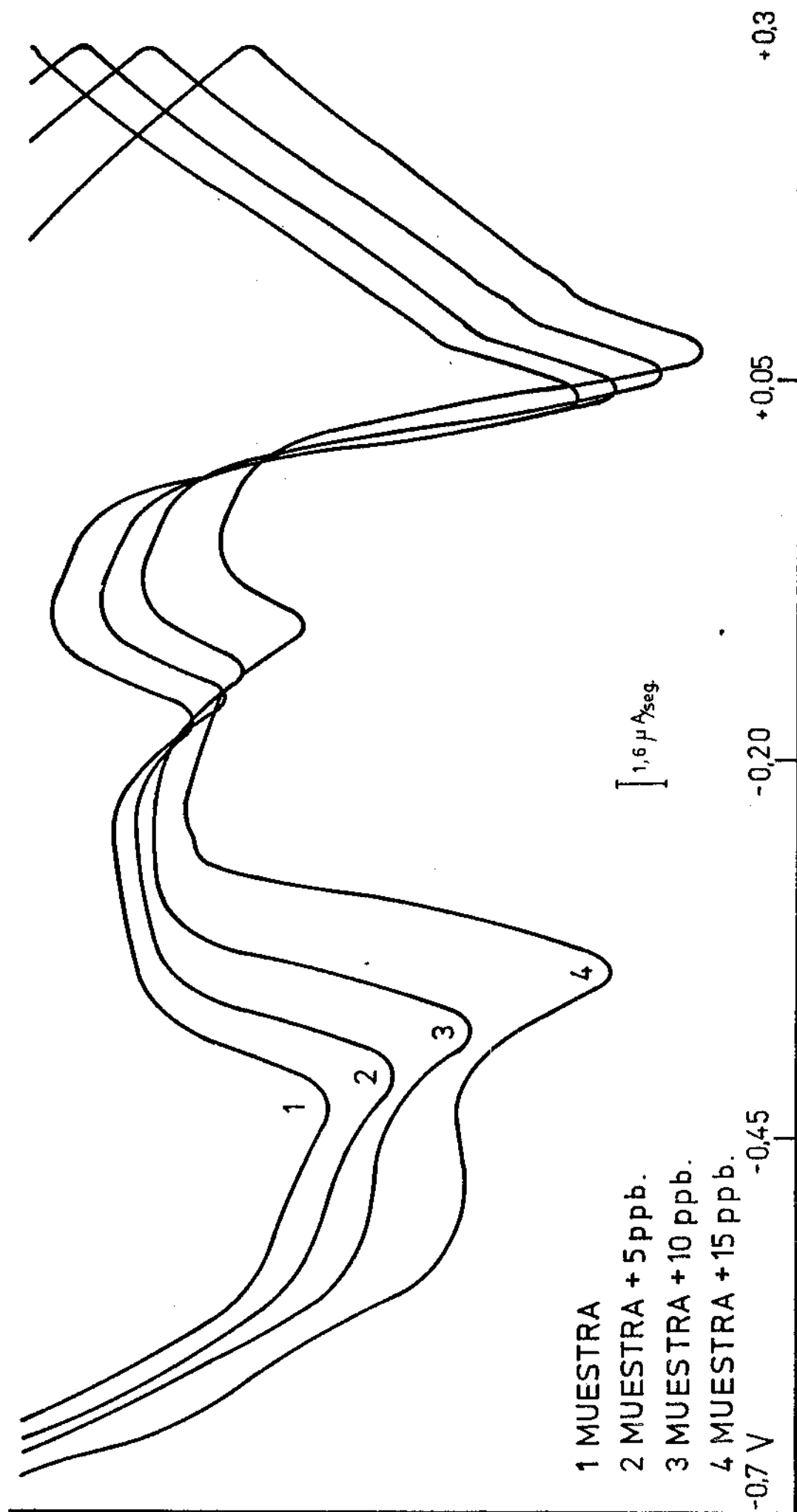


FIG.II- Registro de la primera derivada de la intensidad respecto del tiempo.
1-4, picos obtenidos en la evaluación de cobre en una muestra.

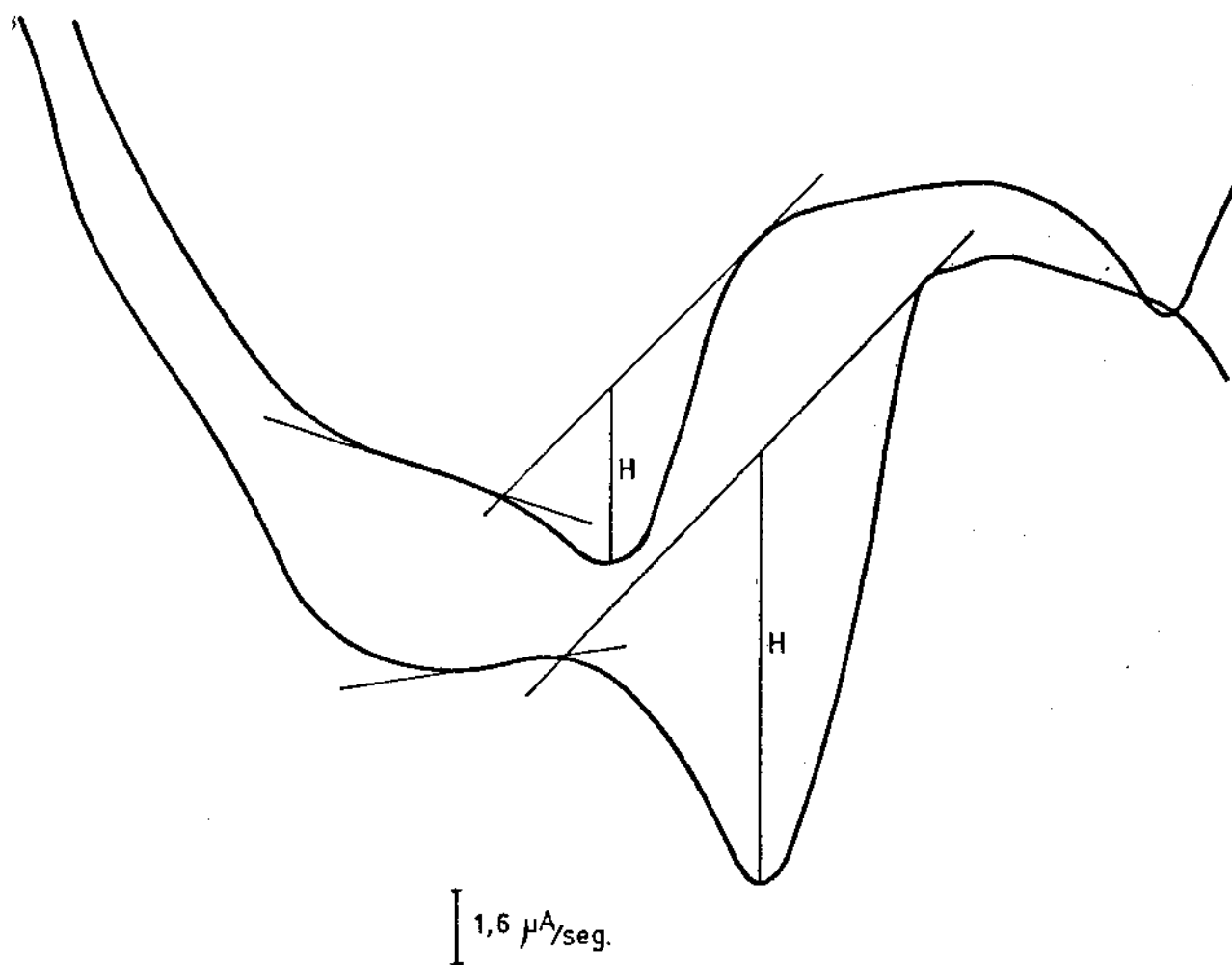


FIG. III- Método de medida de las alturas de pico.

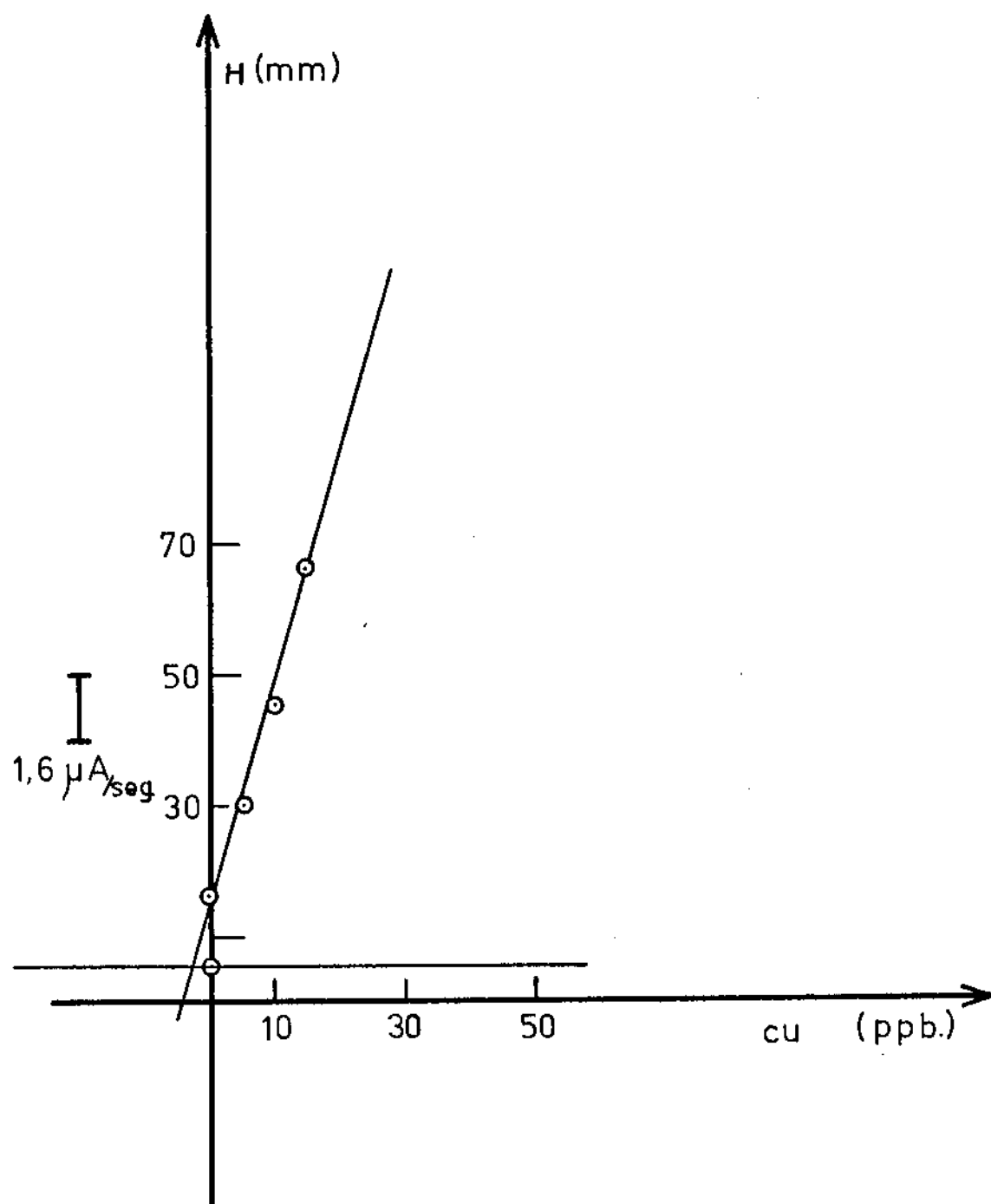


FIGURA IV

Representación de la altura de picos de la Fig.II en función de la concentración. La línea paralela al eje de las abcisas representa el valor del blanco de reactivos.