

NO SE PRESTA

|                       |             |
|-----------------------|-------------|
| C.N.E.A. Biblioteca   |             |
| ARCHIVO PUBLICACIONES |             |
| NO<br>1               | AÑO<br>1967 |

03.67.07

CNEA-192

REPUBLICA ARGENTINA

COMISION NACIONAL DE ENERGIA ATOMICA



DETERMINACION DE URANIO CON UN  
TITULADOR CULOMBIMETRICO A POTENCIAL CONTROLADO

por

Walter J. Krause y G. A. Dupetit



BUENOS AIRES

1967

**№ 0714**

**REPUBLICA ARGENTINA**  
**COMISION NACIONAL DE ENERGIA ATOMICA**

---

**DETERMINACION DE URANIO CON UN  
TITULADOR CULOMBIMETRICO A POTENCIAL CONTROLADO**

**por**

**Walter J. Krause y G. A. Dupetit**



**BUENOS AIRES**

**1967**

# DETERMINACION DE URANIO CON UN TITULADOR CULOMBIMETRICO A POTENCIAL CONTROLADO

Walter J. Krause y G.A. Dupetit  
Comisión Nacional de Energía Atómica

## RESUMEN

Se ha estudiado la determinación de uranio en el rango de 2 a 20 mg por muestra mediante un titulador coulombimétrico a potencial controlado, para poder determinar y controlar la concentración de uranio en soluciones provenientes de las distintas fases de la planta de reprocesamiento de elementos combustibles irradiados. El método es por tanto utilizable en presencia de aluminio y ácido nítrico en cantidades relativamente grandes y tolera pequeñas cantidades de Fe(III) y Hg(II). La determinación se basa en la reducción de U(VI) a U(IV) en una celda con cátodo de mercurio a potencial controlado, usando ácido sulfúrico 1M como electrolito soporte. El tiempo medio de reducción oscila entre 12 y 18 minutos y los resultados obtenidos concuerdan con una desviación standard del 0,1 al 0,8%. También se da una reseña general referente a la calibración eléctrica del equipo, utilizando además una solución standard de hierro y una celda con electrodos de platino.

## SUMMARY

The determination of uranium in the 2 to 20 mg per sample range with a potential-controlled coulometric titrator has been studied for the subsequent determination and control of the uranium concentration in solutions arising from the various phases in the irradiated fuel reprocessing plant. Therefore, the method is available in presence of aluminum and nitric in relatively large amounts and permits small quantities of Fe(III) and Hg(II). The determination is based on the U(VI) - U(IV) reduction in a potential-controlled mercury cathode cell, using 1M sulphuric acid as supporting electrolyte. The reduction mean time oscillates between 12 and 18 minutes and the obtained results agree within a standard deviation of 0,1 to 0,8%. A general outline about the electrical calibration of the titrator is given too, using furthermore an iron standard solution and a platinum electrode cell.

## INTRODUCCION

Las soluciones de uranio provienen de las distintas fases del reprocesamiento de los elementos combustibles que son chapas de aluminio que contienen uranio como principal componente, hierro, cobre y productos de fisión en cierta cantidad. La disolución de dichos elementos se hace en medio nítrico y la finalidad del reprocesamiento es obtener el uranio puro en forma de un compuesto que puede ser por ejemplo  $U_3O_8$  ó  $UO_2(NO_3)_2$ , libre de otros elementos.

Para poder determinar uranio en estas condiciones se ha resuelto emplear la culombimetría a potencial controlado que tiene la ventaja de reducir el uranio en un cátodo de mercurio en presencia de las interferencias anteriores, sin ser necesario precipitaciones o extracciones previas. Aún así Booman (1) ha desarrollado un método de titulación culombimétrica empleando un proceso de extracción para la determinación específica de uranio. En el presente trabajo se estudia el proceso culombimétrico directo o primario, donde la sustancia a determinar reacciona directamente en el electrodo sin ser necesario el uso de soluciones de standardización o reductores metálicos adicionales. El empleo del cátodo de mercurio permite la reducción de uranio en presencia de otros elementos reducibles previamente a potenciales mayores que el del uranio, lo que evita, pérdidas de sustancia por manipuleo al utilizar otros métodos. Además el potencial de reducción del uranio puede ser alterado usando diferentes electrólitos soportes o aún variando la concentración de los átomos (2).

La culombimetría se basa en la aplicación de las leyes de Faraday. De todos los culombímetros que se han utilizado hasta el momento (3), el culombímetro de titulación eléctrica se utiliza preferentemente en los últimos años, debido a los avances de la electrónica. Este mide la cantidad de carga que ha pasado durante el tiempo de la electrólisis. Dicha carga resulta por integración automática de la medición de la intensidad en cada momento. La intensidad de corriente disminuye exponencialmente con el tiempo según:

$$i = i_0 e^{-kt} \quad \text{donde} \quad i_0 = \text{corriente inicial}$$

$$k = \text{combinación de varios parámetros constantes}$$

Entonces, en cierto tiempo  $t$ , particularmente al final de la electrólisis,  $t_f$ , la carga que ha pasado es:

$$Q = \int_0^{t_f} i \, dt = i_0 \int_0^{t_f} e^{-kt} \, dt = \frac{i_0}{k} (1 - e^{-kt_f})$$

En el culombímetro usado esta carga es transformada electrónicamente en una tensión eléctrica, la cual es medida continuamente en un milivoltímetro de alta precisión (también puede utilizarse un potenciómetro a pulsos). La relación entre la tensión y la carga es de la forma:

$$V = \frac{Q}{f}$$

donde  $f$  es un factor de calibración del titulador culombimétrico que depende del rango de amplificación usado. Sin embargo, dicho factor no depende del elemento que sufre el proceso electroquímico.

La presente descripción del método se basa fundamentalmente en trabajos de Booman, Holbrook y Rein (4), que utilizaron un aparato electrónico descrito por Booman (5) con una celda con cátodo de mercurio y como electrólito soporte  $\text{H}_2\text{SO}_4$  1 M para cantidades de uranio mayores de 2 mg/muestra y un buffer de citrato para cantidades menores. En medio sulfúrico el potencial de reducción usado fue de -0,25 V medido respecto a un electrodo de referencia de Ag/AgCl/KCl saturado, el tiempo de reducción fue aproximadamente de 10 minutos y para cantidades mayores de 7,5 mg U/muestra, la desviación standard fue del 0,03 %. En medio citrato el potencial de reducción fue de -0,60 V, medido respecto del mismo electrodo de referencia, el tiempo de reducción fue de 30 a 40 minutos y la desviación standard aumentaba de 0,06 % para 0,75 mg U/muestra a 2,2 % para 0,0075 mg U/muestra. Además usaron nitrógeno para ventilar la celda, debido a que el oxígeno del aire tiende a oxidar el uranio reducido durante la electrólisis y puede oxidar la superficie del mercurio falseando los resultados y prolongando el proceso de reducción.

En el presente trabajo se ha determinado el factor del aparato usando, además de la calibración eléctrica, el proceso redox del sistema Fe(II) - Fe(III) y luego se determinaron cantidades de uranio entre 2 y 20 mg/muestra a partir de una solución standard de  $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$  para obtener las características y el modo óptimo de trabajo en determinaciones posteriores.

## TEORIA

La transformación del sistema  $\text{UO}_2^{++}/\text{U}^{4+}$  es irreversible, o sea que se logra la reducción completa del  $\text{UO}_2^{++}$  a  $\text{U}^{4+}$ , mientras que no es posible la inversa, es decir oxidar  $\text{U}^{4+}$  a  $\text{UO}_2^{++}$  electroquímicamente. Se toma como criterio de reversibilidad de una transformación el hecho de que no se forman ni rompan uniones metal-oxígeno durante el proceso electrodródico.

A partir de consideraciones termodinámicas, para una reacción electroquímica del tipo:



el potencial electrodródico se expresa como:

$$E = E^0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_{\text{ox}}}{a_{\text{red}}}$$

donde los potenciales se expresan respecto del electrodo normal de hidrógeno,  $E^0$  es el potencial standard de la reacción y  $a_{\text{ox}}$  y  $a_{\text{red}}$  son las actividades de las especies oxidadas y reducidas respectivamente. Si hubiera iones en la solución que complejen la forma oxidada o reducida o ambas (lo que es cierto en este caso, pues pueden formarse tanto más iones complejos  $[\text{U}(\text{SO}_4)_4]^{4-}$  y  $[\text{U}(\text{SO}_4)_3]^-$  cuanto más concentración de ión  $\text{SO}_4^{2-}$  haya en la solución (6)) el potencial se

altera. En ausencia de tales iones complejantes las dos formas redox se complejan con el solvente, particularmente en solución acuosa se hidratan. Por tanto conviene usar una ecuación adecuadamente modificada que incluye a los potenciales standard de los iones complejos que pueden formarse.

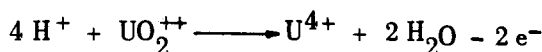
En el trabajo analítico conviene reemplazar actividades por concentraciones, obteniendo:

$$E = E^{\circ} + \frac{RT}{nF} \ln \frac{\gamma_{\text{ox}}}{\gamma_{\text{red}}} + \frac{RT}{nF} \ln \frac{c_{\text{ox}}}{c_{\text{red}}}$$

$$E = E_f^{\circ} + \frac{RT}{nF} \ln \frac{c_{\text{ox}}}{c_{\text{red}}}$$

donde  $\gamma$  es el coeficiente de actividad y  $E_f^{\circ}$  es el potencial formal de la reacción. Este potencial formal se obtiene más fácilmente a partir de datos experimentales que los potenciales standard, pues no es necesario calcular los coeficientes de actividad. Además los potenciales formales quedan prácticamente constantes a fuerza iónica constante, lo cual tiene significado práctico en el trabajo analítico. Cualquier cambio en la fuerza iónica del medio promueve también una variación del potencial redox.

La reacción catódica de interés es:



que resulta no ser reversible estrictamente. Si el proceso fuese reversible, el potencial catódico resultaría:

$$E_c = E_c^{\circ} + \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_{\text{UO}_2} (a_{\text{H}})^4}{a_{\text{U}^{4+}} (a_{\text{H}_2\text{O}})^2}$$

Sabiendo que  $a = \gamma c$  y poniendo  $a_{\text{H}_2\text{O}} = 1$ , queda:

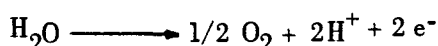
$$E_c = E_c^{\circ} + \frac{RT}{nF} \ln \frac{\gamma_{\text{UO}_2^{++}} (\gamma_{\text{H}^{+}})^4}{\gamma_{\text{U}^{4+}}} + \frac{4 RT}{nF} \ln c_{\text{H}^{+}} + \frac{RT}{nF} \ln \frac{c_{\text{UO}_2^{++}}}{c_{\text{U}^{4+}}}$$

Incluyendo el segundo término en el primero se tiene el potencial formal catódico  $E_{cf}^{\circ}$ ; e incluyendo también el tercer término se tiene el potencial formal catódico de trabajo (es decir para cierta fuerza iónica del medio)  $E_{cf}^{\circ}$ , por tanto:

$$E_c = E_{cf}^{o'} + \frac{RT}{nF} \ln \frac{c_{UO_2^{++}}}{c_{U^{4+}}}$$

En el presente caso, las expresiones anteriores de los potenciales sólo son aproximadamente aplicables cuando en el término logarítmico  $c_{UO_2^{++}}$  decrece y  $c_{U^{4+}}$  crece.

La reacción anódica es:



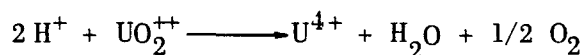
a la cual correspondería un potencial anódico:

$$E_a = E_a^o + \frac{RT}{nF} \ln \frac{(a_{H^+})^2 (a_{O_2})^{1/2}}{a_{H_2O}}$$

$$E_a = E_a^o + \frac{RT}{nF} \ln (\gamma_{H^+})^2 (\gamma_{PO_2})^{1/2} + \frac{RT}{nF} \ln (c_{H^+})^2 (p_{O_2})^{1/2}$$

habiendo elegido como estado standard de  $a = 1$  a aquel para el cual la fugacidad del gas es 1. Por tanto  $E_a = E_{af}^{o'}$  que es el potencial formal anódico de trabajo; sin embargo éste no interesa en el presente tratamiento.

La reacción total es la suma de las reacciones catódica y anódica:



con el potencial correspondiente:

$$E = E_c + E_a = E_{cf}^{o'} + E_{af}^{o'} + \frac{RT}{nF} \ln \frac{c_{UO_2^{++}}}{c_{U^{4+}}} = E^{o'} + \frac{RT}{nF} \ln \frac{c_{UO_2^{++}}}{c_{U^{4+}}}$$

donde  $E^o$  es el potencial formal de trabajo para esa reacción, que depende del medio y es diferente para cada sistema electroquímico. Debido a que estas reacciones no son realmente reversibles, las ecuaciones anteriores no son estrictamente aplicables, como ya se ha mencionado.

Otros factores que modifican los potenciales electródicos son los sobrepotenciales (7)(8), de los cuales el sobrepotencial por concentración se elimina casi totalmente por agitación y el sobrepotencial ohmico, debido a una película de óxido u otras sustancias sobre la superficie electródica se considera despreciable si se emplean electrodos limpios. El único sobrepotencial importante es el debido a la evolución de gases, pues dichos procesos requieren un potencial mayor que el calculado a partir de valores termodinámicos.

Taylor y Smith (9) hallaron para la reacción catódica un potencial de 0,334 Volt en HCl 1M, que se corre notablemente hacia valores más negativos agregando  $\text{SO}_4^{2-}$ , lo cual es una evidencia del complejamiento del U(IV) debido a ese anión. En otras publicaciones (10, 11) Taylor y Smith hallaron que los valores para  $E^0$ , respecto del electrodo normal de hidrógeno varían entre 0,3206 y 0,3387 volts en soluciones de HCl 0,2000 a 2,000 molal. Katz y Seaborg (12) publicaron un potencial formal catódico de 0,32 V (respecto del electrodo normal de hidrógeno) en  $\text{HClO}_4$  1M a 25°C. Khlopin y Gurevich (13) obtuvieron 0,407 V (respecto del electrodo normal de hidrógeno) para el potencial standard de reducción  $E_c^0$ , sin embargo, Heal (14) recalcó que el comportamiento electródico no es verdaderamente reversible pues no ocurre la oxidación de U (IV) al aumentarse el potencial electródico por encima de su valor de equilibrio. En nuestra experiencia, al tratar de efectuar la oxidación se llega sólo a descomponer el agua y la superficie del mercurio se cubre rápidamente con una película de óxido mercurioso.

Con el coulombímetro a potencial controlado se puede variar el potencial del electrodo de trabajo, el cátodo, y en particular se lo puede fijar a cualquier potencial  $E_c$ . Al fijar el potencial catódico automáticamente queda determinada la razón  $(\text{UO}_2^{+})/(\text{U}_4^{+})$  que existe en la solución en contacto con el cátodo, pasando corriente por la celda hasta llegar a tal razón. Las titulaciones de este tipo nunca son absolutamente completas, pero cualquier fracción deseada del material puede ser titulada eligiendo adecuadamente los potenciales electródicos. La exactitud de la titulación es función de los potenciales de titulación usados y además de la concentración y del valor de  $E_{cf}^{0'}$  de los elementos presentes que puedan interferir. Si no hay interferencia, se desea que haya un gran rango de potencial entre los potenciales de trabajo de los distintos elementos con el fin de tener una titulación exacta; un rango práctico es por ejemplo 0,200 V, o sea  $E_{cf}^{0'} \pm 0,100$  V, para una reacción electródica que involucra dos electrones por ión y el doble para una reacción que involucra un solo electrón por ión. En el presente trabajo se conviene que la reacción es completa al haber pasado el 99,9% de la forma oxidada a la reducida. En base a ello y para la presente reacción electroquímica se fija el potencial catódico de reducción, o sea el potencial por encima del cual (en valor absoluto) la reacción llega a completarse. Una vez que se conozca el potencial catódico de reducción conviene que la reacción electródica prosiga hasta que la intensidad de corriente llegue a la milésima parte de la intensidad inicial  $i_0$ .

## PARTE EXPERIMENTAL

### a) Descripción del Aparato

El equipo electrónico consta de tres partes: el titulador culombimétrico a potencial controlado, su fuente de alimentación de alta tensión y el aparato de medición de la corriente integrada.

El titulador, construido en el Departamento de Instrumentación de la CNEA, mide continuamente la intensidad que pasa por la celda y la integra, transformándola en una tensión eléctrica. Posee un potenciómetro (helipot) para control, graduado en 10 vueltas y 100 divisiones por vuelta, semejante a un vernier circular, mediante el cual se puede fijar el potencial máximo de salida al cátodo a un valor establecido arbitrariamente, de acuerdo con la reacción electroquímica. Con dicho potenciómetro se aplica la tensión adecuada al cátodo (cuyo potencial por lo tanto es controlado). Conviene ventilar la instalación electrónica para evitar el recalentamiento excesivo. Más detalles sobre el funcionamiento, calibración y construcción se dan en el manual correspondiente, impreso por el Departamento de Instrumentación, CNEA. El titulador culombimétrico es alimentado por su correspondiente fuente de alta tensión estabilizada de  $\pm 300$  volts y entre ella y la tensión de línea (220 volts, 50 ciclos) hay intercalado un estabilizador de tensión de 1 KVA, con salida de 230 a 250 volts.

La corriente integrada se lee en un milivoltímetro marca PYE, de escalas 0 - 800 y 600 a 1400 mV que permite una lectura de precisión aproximada de 1 mV. La salida de corriente integrada del titulador culombimétrico se puede variar con una llave selectora que indica los rangos x1, x5 y x10, quiere decir que la señal es amplificada 5 y 10 veces respectivamente. Con ello se puede reducir el error de lectura, siempre y cuando la relación de amplificación entre los rangos sea rigurosamente correcta.

## CELDA

a) Celda de platino para la calibración del titulador culombimétrico usando el sistema redox Fe(II) - Fe(III) (15).

La celda es de vidrio con dos brazos laterales que alojan como ánodo un alambre de platino y como referencia un electrodo de calomel saturado respectivamente, separados del compartimiento catódico central mediante discos de vidrio poroso. El cátodo es una malla cilíndrica de platino cuya sección transversal tiene forma de estrella. La solución se agita haciendo pasar un gas inerte (argón o nitrógeno) a través de un disco poroso en la parte inferior del compartimiento catódico.

b) Celda de mercurio para la reducción de U(VI) a U(IV).

Consta de un vaso en cuya parte inferior está el cátodo, 10 ml de mercurio purificado, limpiado con  $\text{HNO}_3$  al 10% y  $\text{H}_2\text{O}$  destilada y secado antes de cada

serie de determinaciones. El ánodo es un alambre de platino colocado en un tubo que contiene 1 ml de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  1 M, aislado del resto de la celda mediante un disco de vidrio poroso. El electrodo de referencia es de calomel con KCl saturado, tipo Beckman, colocado en un tubo idéntico al del ánodo que también tiene un ml de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  1 M para hacer contacto con la solución muestra. En ambos tubos el nivel del ácido sulfúrico está ligeramente por encima del nivel de la solución para evitar la difusión de  $\text{UO}_2^{++}$  o  $\text{U}^{4+}$  a través del vidrio poroso. La celda es ventilada con argón y el mercurio es agitado mediante un agitador de vidrio.

La celda está cerrada mediante una tapa de teflón.

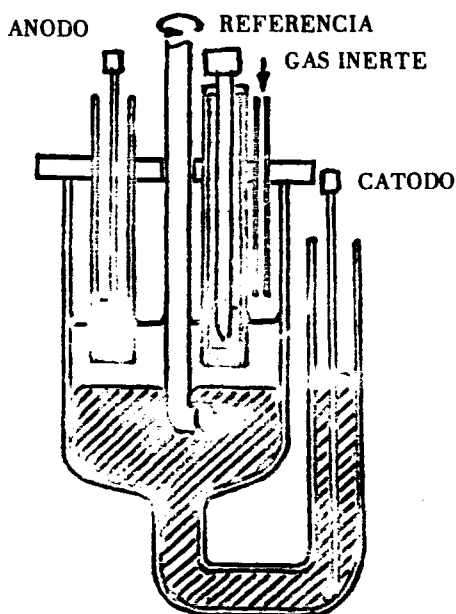


Figura 1 - Esquema de la celda.

### PRODUCTOS QUIMICOS USADOS

Para el proceso redox de  $\text{Fe(II)}-\text{Fe(III)}$ : Se usó  $\text{FeSO}_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$  sólido, p.a. Merck, agregando directamente a 10 ml de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  1M.

Para el proceso de reducción de  $\text{U(VI)}$  a  $\text{U(IV)}$ :

a) Se usó como solución standard una solución preparada a partir de  $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ , p.a. British Drug Houses (BDH), disuelto en  $\text{H}_2\text{SO}_4$  1M resultando de una concentración de 49,975 mg U/ml.

b) La solución tipo del disolvedor\* fue preparada con  $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$  p.a. BDH, solución 1M de  $\text{HNO}_3$  y  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9 \text{H}_2\text{O}$ , Mallinckrodt, resultando la siguiente concentración:

\* Solución sintética similar a la proveniente del tanque de disolución de los elementos combustibles.

U: 15,8 gr/lt(aprox.).

Al: 53,09 gr/lt (determinado potenciométricamente según (16)).

HNO<sub>3</sub>: 1 M(aprox.).

En ambos casos el electrólito soporte, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 1 M, fué preparado a partir de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> concentrado de densidad 1,83 gr/cm<sup>3</sup>.

### b) Control y Calibración

#### 1.- Verificación de los controles del titulador culombimétrico.

El potencial máximo de salida al cátodo fué fijado arbitrariamente en 1,200 V, verificando su ajuste antes de cada serie de medidas. Para más detalles respecto a la verificación de los controles y precisión del aparato, ver el manual correspondiente.

#### 2.- Determinación del factor eléctrico $f_e$ del aparato; calibración eléctrica (Manual CNEA, página 18).

La calibración se debe hacer independientemente para todos los rangos de trabajo de la salida de corriente integrada, que son x1, x5 y x10, como así también para las funciones reducción y oxidación.

Para ello se mide la intensidad de corriente que pasa por una celda ficticia que consiste en una resistencia de  $100 \pm 0,05$  ohm, una capacidad de  $4 \mu\text{F}$  y una batería de mercurio de  $1,345 \pm 0,001$  V. En la oxidación la polaridad de la batería se invierte respecto a su posición en la reducción (ver los circuitos siguientes):

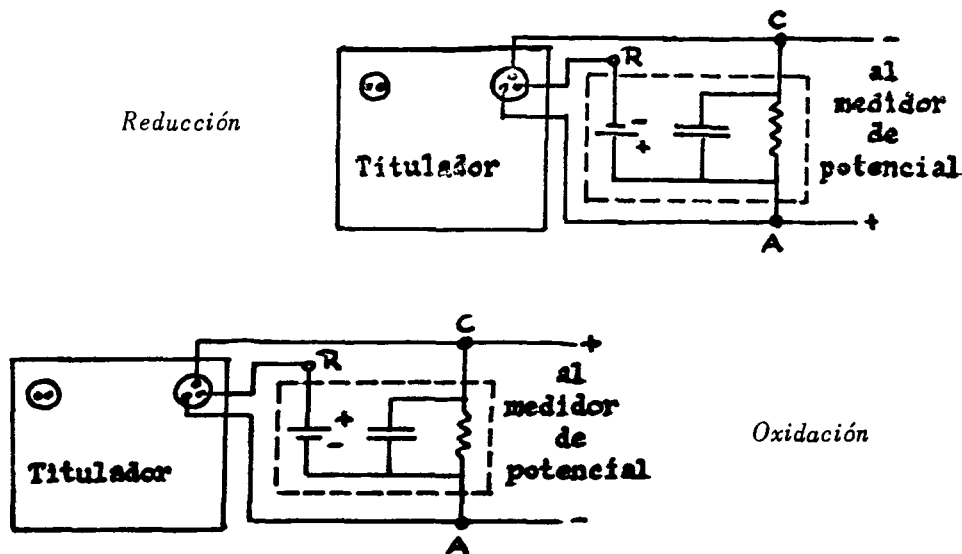


Figura 2.- Circuitos correspondientes a la medición de intensidad.

A continuación se conecta el milivoltímetro al titulador y se mide el tiempo (preferentemente varias veces) para que la tensión de salida cambie en una cierta cantidad, sea 0,100 V, por ejemplo desde 0,010 a 0,110V, y a partir de los datos experimentales se puede calcular  $f_e$  según:

$$f_e = \frac{i \cdot t}{\Delta V} \frac{\text{culomb}}{\text{volts}}$$

$i$  = intensidad de corriente en amperes que pasa por la celda ficticia.

$t$  = tiempo en s requeridos para producir un  $\Delta V = 0,100$  volts.

$\Delta V$  = variación de la tensión de salida = 0,100 volts.

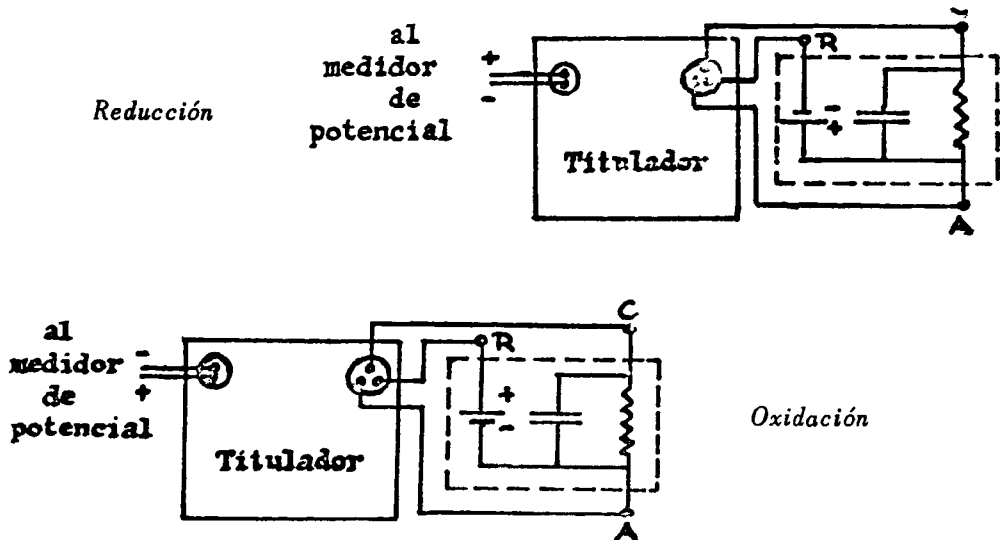


Figura 3.- Circuitos correspondientes a la medición del tiempo durante el cual  $\Delta V = 0,100$  volts.

Los resultados obtenidos figuran en la siguiente tabla:

TABLA I  
VALORES DE  $f_e$ : CALIBRACION ELECTRICA

| Rango | Valor de $f_e$ |             | Error calculado de $f_e$ en base a los errores cometidos en las mediciones % |
|-------|----------------|-------------|------------------------------------------------------------------------------|
|       | Reducción      | Oxidación   |                                                                              |
|       | culomb/volt    | culomb/volt |                                                                              |
| x1    | 40,915         | 40,948      | 1,006                                                                        |
| x5    | 8,145          | 8,156       | 1,084                                                                        |
| x10   | 4,078          | 4,070       | 1,066                                                                        |

La mayor contribución al error de  $f_e$  se debe al error de lectura en el milivoltímetro, que es de  $\pm 1$  mV en los 100 mV de la variación (o sea ya es prácticamente del 1%).

3.- Determinación del factor químico  $f_q$  del aparato, usando el sistema redox del Fe(II) - Fe(III).

La determinación se basa en hallar el factor  $f_q$  a partir de las pendientes de las rectas calculadas por cuadrados mínimos que resultan al representar gráficamente el potencial de salida (intensidad de corriente integrada) medido vs. cantidad de hierro usada, para cada uno de los rangos y funciones.

$$V = m \frac{1}{f_q} \frac{F}{M \cdot 1000} = m \frac{K}{f_q} = m \cdot k' \quad (\text{ecuación de la recta})$$

donde

$F = 1 \text{ Faraday} = 96.493 \text{ culombs}$

$M = \text{peso atómico del hierro} = 55,85 \text{ gr}$

$m = \text{cantidad de hierro usada (mg)}$

$k' = \text{pendiente de la recta.}$

Las determinaciones de la cantidad de hierro fueron hechas por triplicado y sus resultados fueron promediados. Determinando la curva sigmoidea (ver el procedimiento más adelante) del par Fe(II) - Fe(III) se obtuvo para  $E_{cf}^0$  el valor 0,439 Volt (vECS) que está en buena concordancia con el dato publicado por Shults (2), 0,45 V, resultando el potencial de reducción 0,27 V y el de oxidación 0,63 V.

TABLA II  
DATOS EXPERIMENTALES DE CORRIENTE INTEGRADA PARA CALCULAR  $f_q$

| Cantidad<br>usada<br>de Fe | Reducción                    |     |      | Oxidación |     |      |
|----------------------------|------------------------------|-----|------|-----------|-----|------|
|                            | Lectura milivoltímetro en mV |     |      |           |     |      |
|                            | Rango                        |     |      | Rango     |     |      |
| mg                         | x1                           | x5  | x10  | x1        | x5  | x10  |
| 2,45                       | 105                          | 512 | 1036 | 102       | 506 | 1001 |
| 1,53                       | 67                           | 326 | 653  | 65        | 316 | 621  |
| 0,97                       | 41                           | 207 | 416  | 39        | 197 | 395  |
| 0,49                       | 21                           | 105 | 209  | 20        | 97  | 191  |
| 0,22                       | 10                           | 47  | 94   | 8         | 38  | 77   |
| 0,08                       | 3                            | 16  | 33   | 2         | 9   | 17   |

Llevando esos valores al gráfico corriente integrada vs. cantidad usada de hierro se ha podido determinar los siguientes valores de  $f_q$ :

TABLA III  
VALORES DE  $f_q$ ; CALIBRACION ELECTROQUIMICA

| Rango | Valor de $f_q$ |             | Error calculado de $f_q$ en base a los errores cometidos en las medidas. % |
|-------|----------------|-------------|----------------------------------------------------------------------------|
|       | Reducción      | Oxidación   |                                                                            |
|       | culomb/volt    | culomb/volt |                                                                            |
| x1    | 39,781         | 41,200      | 1,27                                                                       |
| x5    | 8,027          | 8,316       | 0,842                                                                      |
| x10   | 4,029          | 4,203       | 0,825                                                                      |

El error porcentual de  $f_q$  se puede reducir más fácilmente en los rangos x5 y x10 usando cantidades de hierro mayores de 10 mg/muestra. Comparando los resultados de los valores del factor  $f$  en ambos tipos de determinación se observa una concordancia bastante satisfactoria: sin embargo, debido a las características del aparato, se siguen usando en este trabajo los valores de  $f_e$  calculados en la calibración eléctrica, empleando para el proceso electroquímico dado la correspondiente serie de datos.

Como la cantidad de corriente integrada es directamente proporcional a la cantidad de hierro a determinar, los resultados se pueden expresar en mg de hierro. Se halló que de los tres rangos de salida de tensión, el rango x1, aunque no amplificado y por tanto el más exacto, produce un error relativamente grande (del orden del 1 al 4%) debido a las lecturas bajas en el milivoltímetro. También se halló que, a pesar de que la reacción  $\text{Fe}^{+++} \rightleftharpoons \text{Fe}^{++}$  se considera completamente reversible, la oxidación da resultados que están en por lo menos 3,5% por debajo de la cantidad usada de hierro, por lo cual se descartan estos resultados para la realización de mediciones analíticas de determinación de hierro. En todo caso el error de las determinaciones aumenta notablemente por debajo de los 0,20 mg/muestra debido a la poca precisión que se obtiene con el milivoltímetro.

TABLA IV  
RESULTADOS DE LA REDUCCION Fe(III) - Fe(II)

| <i>Fe usado</i> | <i>Fe ballado</i> |                |                 |                |                  |                |
|-----------------|-------------------|----------------|-----------------|----------------|------------------|----------------|
| <i>mg</i>       | <i>Rango x1</i>   |                | <i>Rango x5</i> |                | <i>Rango x10</i> |                |
|                 | <i>mg</i>         | <i>error %</i> | <i>mg</i>       | <i>error %</i> | <i>mg</i>        | <i>error %</i> |
| 2,45            | 2,49              | 1,6            | 2,46            | 0,4            | 2,44             | -0,4           |
| 1,53            | 1,59              | 3,9            | 1,54            | 0,7            | 1,54             | 0,7            |
| 0,97            | 0,96              | -1,0           | 0,97            | 0,0            | 0,98             | 1,0            |
| 0,49            | 0,50              | 2,0            | 0,49            | 0,0            | 0,49             | 0,0            |
| 0,22            | 0,23              | 4,5            | 0,22            | 0,0            | 0,22             | 0,0            |
| 0,08            | 0,06              | -25,0          | 0,08            | 0,0            | 0,08             | 0,0            |

Anteriormente, Furman, Cooke y Reilley (17) han determinado hierro en cantidades entre 5 y 55 mg por oxidación con ión  $Ce^{4+}$  con un culombímetro a intensidad de corriente constante, obteniendo resultados bastantes exactos con sólo 0,07% de error medio. Más tarde, McNevin y Baker (18) han determinado cantidades de hierro entre 14 y 26 mg directamente por oxidación usando un culombímetro de hidrógeno-oxígeno, con un error del 1% aproximadamente.

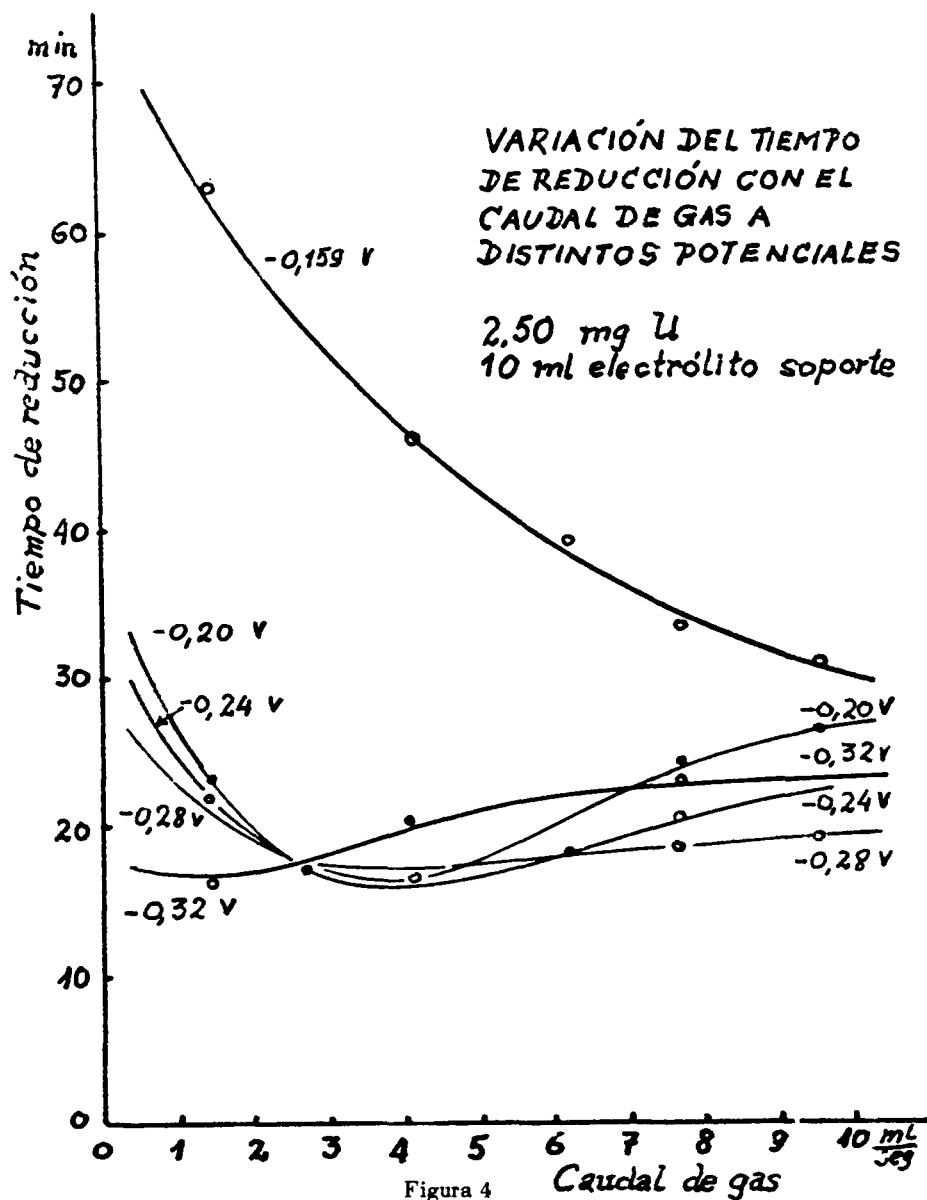
*c) Determinación de Uranio. Variables a tener en cuenta*

En base a las experiencias realizadas se comprobó la existencia de una serie de variables físicas que influyen sobre el resultado obtenido y el tiempo de reducción.

*a) Ventilación:* Se usó argón desoxigenado en una solución de  $CrCl_2$  con amalgama de zinc. Al aumentar la velocidad del flujo (caudal) de gas inerte por la celda, la intensidad de corriente disminuye hasta llegar a un valor límite, donde al aumentar el caudal de gas la intensidad queda constante. La velocidad del flujo fue determinada con un caudalímetro de vidrio previamente calibrado donde el gas es forzado a través de un capilar y se mide el desnivel de un líquido manométrico (que puede ser solución de  $Cr_2O_7K_2$ ) debido a las diferencias de presión a ambos lados del capilar. Empleando 0,050 ml de la solución standard de uranio y 10 ml de  $H_2SO_4$  1M se obtuvo que, para potenciales de -0,20 V vs. electrodo de calomel saturado (vECS) y más negativos, el tiempo de reducción disminuye notablemente presentando un mínimo de aproximadamente 16 minutos para un caudal de 4,1 ml/seg, aumentando muy levemente y haciéndose constante a caudales mayores (ver figura 4).

El mínimo se corre hacia caudales menores al disminuir mucho el potencial. La variación de la cantidad de uranio hallada con la variación de caudal es relativamente pequeña y parece ser a lo sumo del orden de 0,1 mg/ 10 ml/seg entre 1 y 10 ml/seg de flujo y es independiente del potencial. Como condición de trabajo se ha elegido un caudal de 4,1 ml/seg.

b) *Potencial catódico*: Fue estudiado conjuntamente con la variación de caudal de gas y con el mismo tipo de solución. Al disminuir el potencial a valores más negativos de  $-0,20$  V (vECS) la cantidad de uranio hallada empieza a aumentar linealmente, lo cual hace suponer la existencia de alguna reacción en el electrolito soporte (ver figura 5). La disminución de potencial a valores más negativos lleva aparejado una disminución del tiempo de reducción a caudales inferiores de  $3,5$  ml/seg, pero parece que a caudales mayores de  $7$  ml/seg y potenciales menores de  $-0,30$  V el tiempo de reducción aumenta nuevamente y se hace constante a flujos mayores de  $10$  ml/seg. Esto podría deberse a una reacción secundaria en el electrolito soporte que adquiere cierta importancia (ver figura 4). Conviene trabajar con un potencial de  $-0,20$  V (vECS) para evitar una gran corrección debido al blanco (electrolito soporte) y para asegurar una reducción completa.



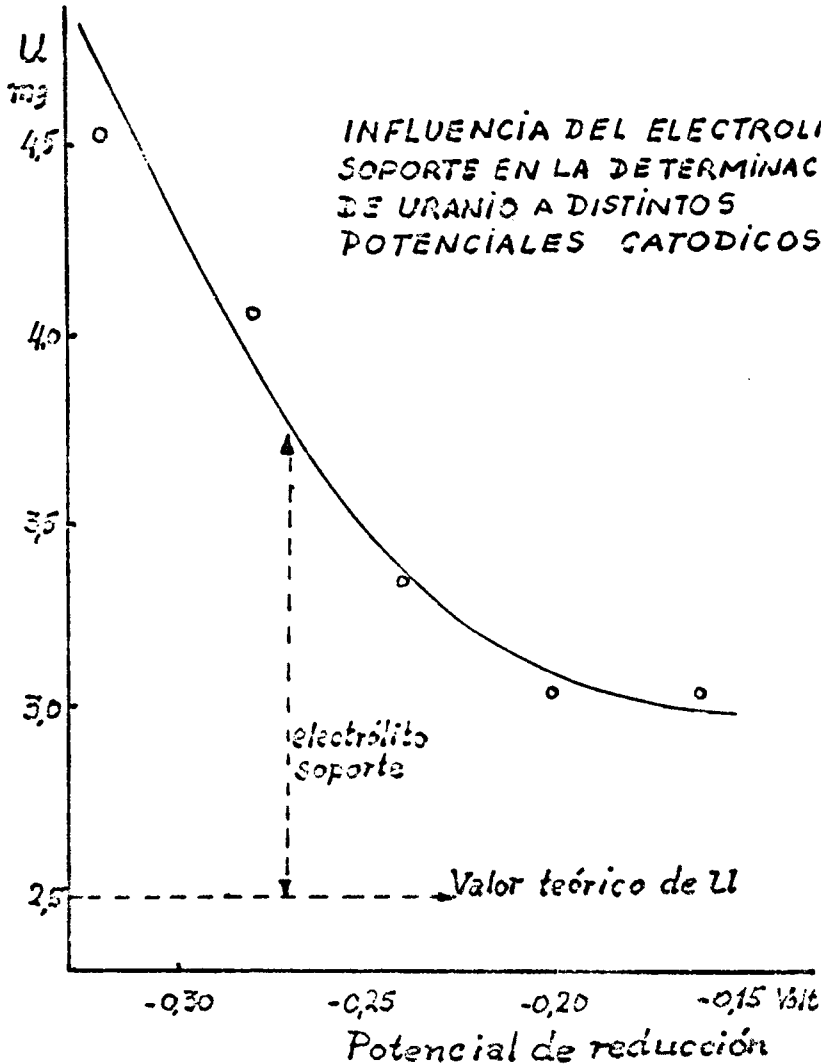


Figura 5.-

c) *Agitación:* Al aumentar la velocidad de agitación aumenta la intensidad de corriente que pasa por la celda, disminuyendo por tanto el tiempo de reducción (ver figura 6). Se llegó a cierto valor límite que era 2200 rpm (medido con taquímetro Deume 2), en donde el aumento de velocidad de rotación del agitador no tiene más influencia sobre la intensidad de corriente. Debe notarse que dicho valor límite depende de la forma del agitador y debe determinarse previamente. La cantidad hallada de uranio es independiente de la velocidad de agitación. Se elige por tanto como velocidad de agitación de trabajo 2200 rpm. Se comprobó que la mayor efectividad de agitación se logra cuando se realiza justo por debajo de la superficie del mercurio, pero de tal manera que no salpique. La variación de la posición y de la forma del agitador tienen una gran influencia sobre el tiempo de reducción, por tanto conviene usar siempre la misma disposición del agitador.

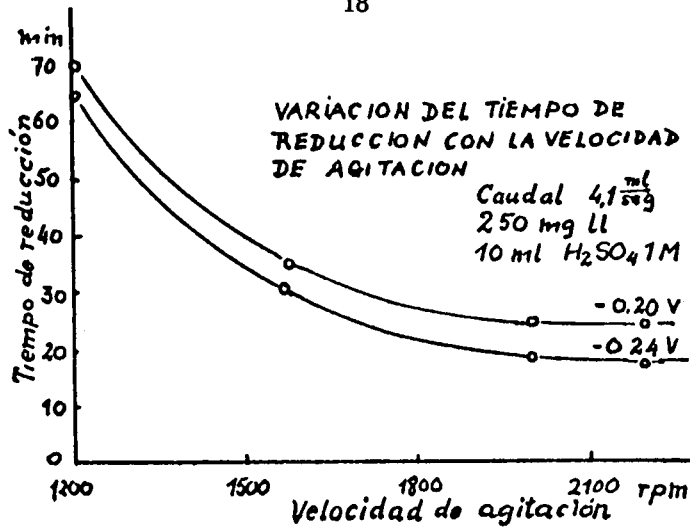


Figura 6

d) *Volumen de electrolito soporte*: Al disminuir el volumen de electrolito soporte, lo que involucra un aumento de relación área del electrodo vs. volumen de solución, se comprueba que la intensidad de corriente integrada es cada vez menor, siendo la disminución lineal y los resultados se acercan así al valor teórico (ver figura 7). Además el tiempo de reducción disminuye hasta un promedio de 14 minutos, afirmando de esta manera que al aumentar la relación área del electrodo/volumen de solución disminuye el tiempo de reducción como fue indicado por Meites (19):

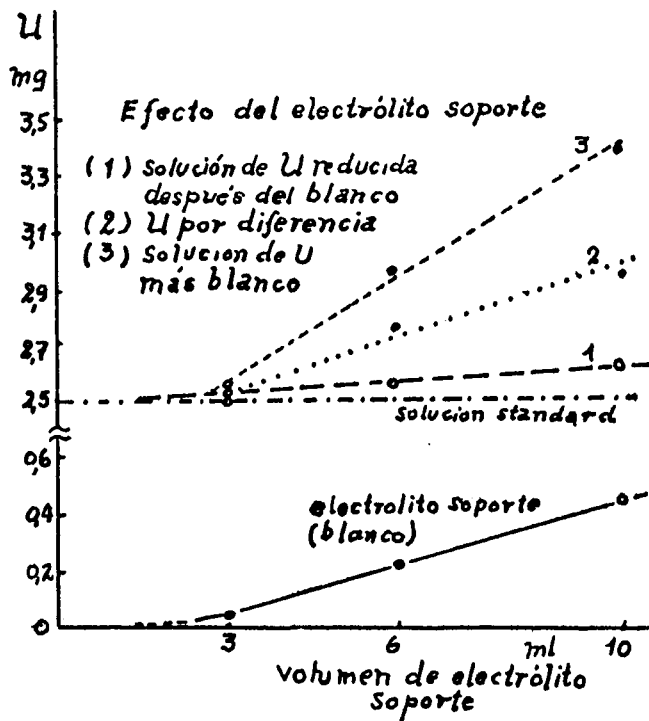


Figura 7

Además de las variables descriptas anteriormente se ha notado una influencia interesante del modo de llevar a cabo la reducción de la solución de uranio. Se realizaron dos series de mediciones con una alícuota de 0,050 ml de solución standard de uranio (2,50 mg) en 10,0; 6,0 y 3,0 ml de electrolito soporte,  $\text{H}_2\text{SO}_4$  1 M, a un potencial de -0,20 V (vECS) caudal 4,1 ml/seg y velocidad de agitación aprox. 2200 rpm: A) reduciendo el electrolito soporte, agregando luego la alícuota de uranio y reduciendo la solución resultante; B) reduciendo la alícuota y el electrolito soporte conjuntamente y restando el valor correspondiente al blanco obtenido previamente. Los resultados son ligeramente diferentes y se observan en la siguiente tabla y en la fig. 7.

TABLA V  
EFECTO DEL ELECTROLITO SOPORTE SOBRE LA DETERMINACION DE URANIO

*Serie de mediciones tipo A)*

| Volumen del electrolito soporte | Relación $\frac{\text{área}}{\text{volumen}}$ | Tiempo de reducción | Uranio hallado § | Error relativo | Desviación standard |
|---------------------------------|-----------------------------------------------|---------------------|------------------|----------------|---------------------|
| ml                              |                                               | min                 | mg               | %              | %                   |
| 10,0                            | 0,66                                          | 18,8                | 2,61             | 4,4            | 2,0                 |
| 6,0                             | 1,10                                          | 16,5                | 2,55             | 1,9            | 1,7                 |
| 3,0                             | 2,20                                          | 14,3                | 2,52             | 0,8            | 0,6                 |

*Serie de mediciones tipo B)*

| Volumen del electrolito soporte | Relación $\frac{\text{área}}{\text{volumen}}$ | Tiempo de reducción | Uranio hallado + blanco | Blanco | U hallado por dif. § § | Error relativo | Desviación standard |
|---------------------------------|-----------------------------------------------|---------------------|-------------------------|--------|------------------------|----------------|---------------------|
| ml                              |                                               | min                 | mg                      | mg     | mg                     | %              | %                   |
| 10,0                            | 0,66                                          | 24,9                | 3,39                    | 0,48   | 2,91                   | 16,5           | 6,5                 |
| 6,0                             | 1,10                                          | 20,9                | 2,95                    | 0,21   | 2,74                   | 9,7            | 1,6                 |
| 3,0                             | 2,20                                          | 17,7                | 2,55                    | 0,06   | 2,49                   | -0,4           | 1,2                 |

Cantidad teórica de U: 2,50 mg

Como se observa de la tabla y de la figura 7 las cantidades de U hallado están en exceso notable con respecto a la cantidad teórica al usarse más de 3,0 ml de electrolito soporte, debiendo la explicación a la presencia de otros iones en solución que pueden reducirse. Una discrepancia que no puede explicarse es la diferencia entre los valores de U hallado después de la reducción del blanco (§) y el U hallado por diferencia (§§) al reducirse  $\text{UO}_2^{++}$  más blanco, pero que probablemente esté relacionado con la presencia de gran cantidad de electrolito soporte que influye sobre el sistema redox del  $\text{UO}_2^{++}$ . Usando 3,0 ml de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  1 M los errores debido al blanco fueron lo suficientemente pequeños y por tanto en las siguientes determinaciones se utilizó este volumen.

## METODO

Una vez fijadas todas las variables se ha determinado uranio en la solución standard tomando alícuotas que contenían entre 2,5 y 12,5 mg con el siguiente método de trabajo:

a) Una vez que el titulador está en condiciones de trabajo (ver el manual CNEA) se colocan 10 ml de mercurio limpio en la celda. Se agregan 3,0 ml de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  1 M medidos con probeta o pipeta y con una micropipeta se agrega la alícuota adecuada de la solución de uranio.

b) Los electrodos se ubican en posición en la celda y se la cierra. Se agrega 1 ml de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  1 M a los tubos que contienen el ánodo y el electrodo de referencia. Se conectan los electrodos con sus respectivos cables al titulador coulombimétrico y éste al medidor de corriente integrada.

c) Se hace pasar gas inerte durante 5 minutos y se pone en funcionamiento el agitador con el valor límite de rpm.

d) Transcurrido ese tiempo se gira la llave a *Titulación si* y se deja proseguir la reacción hasta que la intensidad final sea la milésima parte de la inicial, y se gira la llave a *Titulación no*. Se lee la corriente integrada en el medidor de tensión y se anota el rango de salida de tensión utilizado.

e) Se calcula la cantidad de U empleando la fórmula: 
$$m = \frac{f \cdot V \cdot M}{nF} \cdot 1000$$

donde  $m$  = cantidad de U en mg

$f$  = factor de titulación en culombs/volt (depende del rango de salida de tensión)

$V$  = tensión o corriente integrada leída en el instrumento de medición, en volts.

$M$  = peso atómico del U = 238,07 gr

$n$  = número de electrones involucrados en el proceso = 2

$F$  = 1 Faraday = 96.493 culombs

En base a los datos obtenidos (ver tabla VI) se concluyó que los resultados de las determinaciones eran más coherentes cuando se agregaba la alícuota de solución de uranio después de efectuar el proceso de reducción sobre el blanco (caso A), pues se obtenía una desviación standard menor. Las determinaciones fueron hechas por cuadruplicado.

TABLA VI  
DETERMINACION DE URANIO EN SOLUCION STANDARD

*Caso A*

| <i>Volumen<br/>Solución</i> | <i>Uranio<br/>teórico</i> | <i>Tiempo de<br/>reducción</i> | <i>Uranio<br/>hallado</i> | <i>Error<br/>relativo</i> | <i>Desviación<br/>standard</i> |
|-----------------------------|---------------------------|--------------------------------|---------------------------|---------------------------|--------------------------------|
| <i>ml</i>                   | <i>mg</i>                 | <i>min</i>                     | <i>mg</i>                 | <i>%</i>                  | <i>%</i>                       |
| 0,050                       | 2,50                      | 14,3                           | 2,52                      | 0,8                       | 0,6                            |
| 0,100                       | 5,00                      | 13,7                           | 5,10                      | 2,0                       | 0,9                            |
| 0,150                       | 7,50                      | 12,9                           | 7,56                      | 0,8                       | 0,5                            |
| 0,200                       | 9,99                      | 11,4                           | 9,90                      | - 1,1                     | 0,4                            |
| 0,250                       | 12,49                     | -                              | 12,49                     | 0,0                       | 0,1                            |

*Caso B*

| <i>Volumen<br/>Solución</i> | <i>Uranio<br/>teórico</i> | <i>Tiempo de<br/>reducción</i> | <i>Uranio<br/>hallado</i> | <i>Error<br/>relativo</i> | <i>Desviación<br/>standard</i> |
|-----------------------------|---------------------------|--------------------------------|---------------------------|---------------------------|--------------------------------|
| <i>ml</i>                   | <i>mg</i>                 | <i>min</i>                     | <i>mg</i>                 | <i>%</i>                  | <i>%</i>                       |
| 0,050                       | 2,50                      | 18,4                           | 2,49                      | - 0,3                     | 1,2                            |
| 0,100                       | 5,00                      | 17,7                           | 5,11                      | 2,3                       | 1,1                            |
| 0,150                       | 7,50                      | 15,7                           | 7,53                      | 0,4                       | 0,5                            |
| 0,200                       | 9,99                      | 15,3                           | 9,93                      | - 0,6                     | 0,6                            |
| 0,250                       | 12,49                     | 15,3                           | 12,49                     | 0,0                       | 0,7                            |

La determinación de uranio en la solución tipo del tanque de disolución se realizó reduciendo primero el electrólito soporte y luego el  $\text{UO}_2^{++}$  obteniendo resultados concordantes con una desviación standard del 0,8% y resultando una concentración ligeramente mayor que la teórica.

# DETERMINACION DEL POTENCIAL FORMAL DE TRABAJO $E_{cf}^{o'}$

Una vez fijadas las variables mencionadas se determinó nuevamente el potencial formal en base a la construcción de una curva sigmoidea que se obtiene graficando corriente integrada vs. potencial aplicado. Para ello se efectúa una

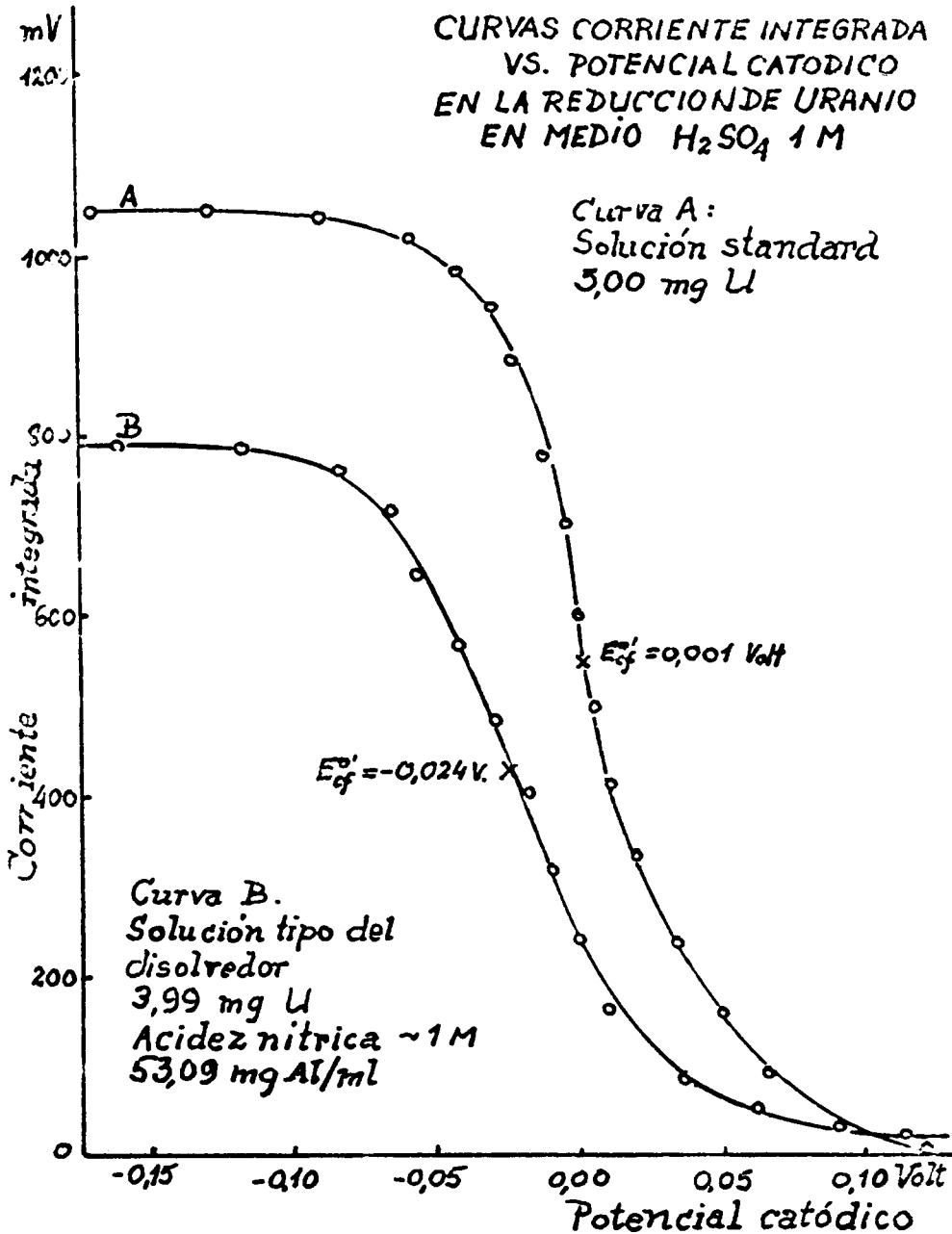


Figura 8

reducción a un potencial suficientemente negativo para asegurar la reacción completa. Se deja transcurrir unos segundos y se varía rápidamente el potencial de control hasta que no circule corriente por la celda, leyendo la corriente integrada en el medidor de tensión y el potencial de equilibrio en el vernier del potenciómetro (helipot). Se inicia nuevamente la electrólisis, ajustando el potencial del electrodo controlado al valor inicial y al repetir un cierto número de veces este proceso el potencial de equilibrio disminuye de valores positivos a valores negativos donde la corriente integrada queda constante para potenciales de equilibrio menores de  $-0,15\text{ V}$ . Los puntos obtenidos se grafican de la manera descripta. Experimentalmente se ha obtenido (ver figura 8):  $E_{cf}^{0'}$  de la solución standard de  $\text{UO}_2^{++}$ :  $0,001\text{ V}$  (vECS).

$E_{cf}^{0'}$  de la solución tipo del tanque de disolución:  $-0,024\text{ V}$  (vECS) ayudándose la diferencia a los diferentes electrólitos soportes.

### INCONVENIENTES Y MEJORAS

Dos factores importantes que influyen en la reproducibilidad y el tiempo de reducción son el tipo de agitación y el estado de la superficie del mercurio.

El primer inconveniente puede resolverse usando un agitador de forma tal que produzca un movimiento rápido de la superficie electródica sin producir gotas aisladas o salpicaduras. Conviene que la agitación se haga en el mercurio lo más cercana posible a la superficie y sea idéntica en todas las determinaciones. En la celda usada existía el problema de que la columna de mercurio se cortara al producirse la agitación con demasiada velocidad, cerca del comienzo del tubo en U. Este inconveniente se puede eliminar usando como contacto un alambre de platino directamente fundido en el vidrio, ahorrándose el tubo en U. El aumento del tiempo de reducción por falta de agitación efectiva es muy notable.

El segundo inconveniente se elimina bastante bien usando mercurio muy puro, conservado en una atmósfera de gas inerte o mejor haciéndolo llegar a la celda mediante un sistema de vasos comunicantes sin que entre en contacto con el aire. También conviene cambiar el mercurio cada día pues los resultados obtenidos tienen un error cada vez mayor y por exceso. Se supone que puede pasar  $\text{Hg}^{++}$  a la solución, el cual tiende a oxidar el  $\text{U}^{4+}$  durante la titulación.

Además conviene que la celda tenga un tubo de admisión de muestra, cerrado con una llave para mantener la atmósfera inerte interna, lo cual evita quitar la tapa y dejar entrar el aire, ahorrando tiempo de esta manera. La sensibilidad y precisión del método pueden ser considerablemente mejorados con el uso de un voltímetro digital (cinco dígitos) como instrumento de medida de la tensión de salida del integrador, en lugar del milivoltímetro ya descripto.

## BIBLIOGRAFIA

1. BOOMAN y HOLBROOK.- Anal. Chem., 31, 10 (1959).
2. SHULTS.- Talanta, 10, 833 (1963).
3. MANTELL.- Chemical Engineering Series, 25 (1940).
4. BOOMAN, HOLBROOK y REIN.- Anal. Chem., 29, 219 (1957).
5. BOOMAN.- Anal. Chem., 29, 213 (1957).
6. RODDEN.- Analytical Chemistry of the Manhattan Project, Div. VIII, 1, 13 (1950).
7. KORTUM y BOCKRIS.- Treatise of Electrochemistry, 395 (1951).
8. WILLARD, MERRITT y DEAN.- Instrumental Methods of Analysis, 477 (1958).
9. TAYLOR y SMITH.- citados por BREWER, BROMLEY, GILLES y COFGREN; US Atomic Energy Commission, Document MDDC-1543, (1945).
10. TAYLOR y SMITH.- Report A-1788, Apr., 15 (1944).
11. TAYLOR y SMITH.- Report A-1972, Aug., 29 (1944).
12. KATZ y SEABORG.- The Chemistry of the Actinide Elementos, 180, (1944).
13. KHLOPIN y GUREVICH.- Bull. Acad. Sci. URSS, Classe sci. chim., 271, 381 (1943).
14. HEAL.- Report MC-95, Oct. 20 (1944).
15. SCOTT y PEEKEMA.- HW-58.491, Hanford Atomic Production Operations, Richland, Wash. Dec. 10 (1958).
16. US-Report IDO-14.316, Supp. 4, (1963).
17. FURMAN, COOKE y REILLEY.- Anal. Chem., 23, 945 (1951).
18. McNEVIN y BAKER.- Anal. Chem., 24, 986 (1952).
19. MEITES.- Anal. Chem., 27, 1116 (1955).