

APARATO PARA DETERMINAR TRAZAS DE OXIGENO EN GASES Y LIQUIDOS.

R.Fernández Prini, J.A.Barbero y L.J.Helzel García.
Departamento Química de Reactores, C.N.E.A.

INTRODUCCION

Es conocido por todos el papel importante que juega el oxígeno en los problemas de corrosión que afectan los sistemas de una Central Nuclear. Por ejemplo, en el caso de la C.N.A., en funcionamiento normal de la Planta, los valores deben mantenerse por debajo de $40\mu\text{g/kg}$ de O_2 a fin de minimizar los riesgos de ataque por formación de óxidos, de los aceros de sistemas de moderador y refrigerante (D_2O).

Por lo tanto dada la importancia de este parámetro, es aconsejable contar con métodos alternativos de control que puedan utilizarse para verificar resultados críticos o cuando puedan surgir dificultades con la operación de un dado método de medida.

Se ha desarrollado un equipo que permite determinar trazas de O_2 tanto en sistemas gaseosos como líquido, de respuesta rápida y alta sensibilidad.

DESCRIPCION DEL APARATO

El equipo consiste de dos partes principales, un sensor de O_2 propiamente dicho (Figuras 1 y 2) y un intercambiador de membrana para determinaciones en fase líquida (Figuras 3 y 4).

SENSOR DE O_2 POR ELECTROLITO SOLIDO

Tal como se observa en la Figura 1 y 2, está construido sobre la base de una celda galvánica de electrolito sólido (1). El principio de su funcionamiento puede consultarse en la literatura (2).

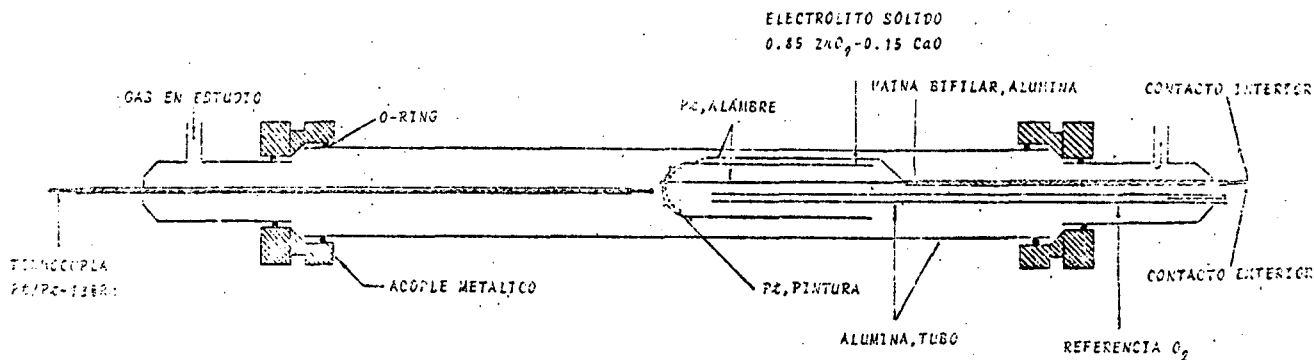


Fig. 1 SENSOR DE OXIGENO

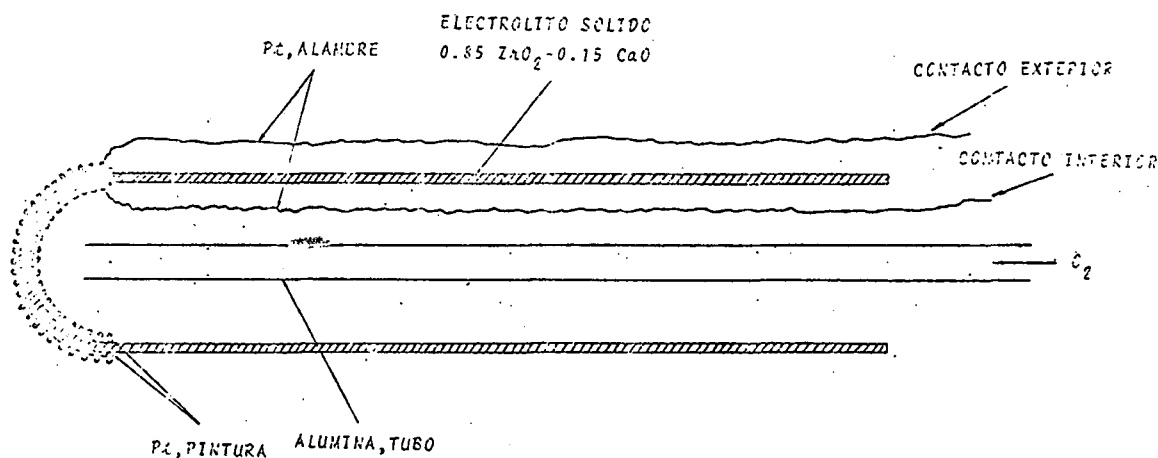


Fig. 2 DETALLE DE CONTACTOS SOBRE EL ELECTROLITO SÓLIDO

Como está indicado en las Figuras 1 y 2 el electrolito sólido utilizado fue $\text{ZrO}_2 + 15\% \text{M CaO}$. También son comunes (3 y 4) $\text{ZrO}_2 + 8\% \text{M Y}_2\text{O}_3$ y $\text{ThO}_2 + 8\% \text{M Y}_2\text{O}_3$.

INTERCAMBIADOR DE MEMBRANA

Tal como se indica en las Figuras 3 y 4 se trata de un dispositivo de dos tubos concéntricos uno de cobre y otro de polietileno, por donde se hacen circular a contracorriente el líquido cuya concentración de O_2 se desea averiguar y el gas portador con muy baja PO_2 ($<10^{-16}$ Atm.). Se utiliza la propiedad de buena permeabilidad O_2 y mala a la humedad, del polietileno de baja densidad.

La determinación de O_2 en el líquido se logra haciendo pasar el gas portador por el sensor de O_2 antes y después de haber circulado por el intercambiador de membrana.

MEDICIONES HECHAS CON EL SENSOR DE O_2

Se comprobó entre todo el buen funcionamiento del electrolito con dos experimentos sencillos. En el primero, a partir de una celda simétrica O_2 vs. O_2 , no se observaron lecturas mayores a $\pm 2\text{mV}$ (ver Tabla 1); y en el segundo se comprobó la estabilidad de las medidas de FEM en el tiempo para una celda del tipo O_2 vs. Ar. Esto indica conductividad electrónica nula en el electrolito.

En las Tablas 2 a 5 pueden leerse las presiones parciales de O_2 medidas en Ar y N_2 .

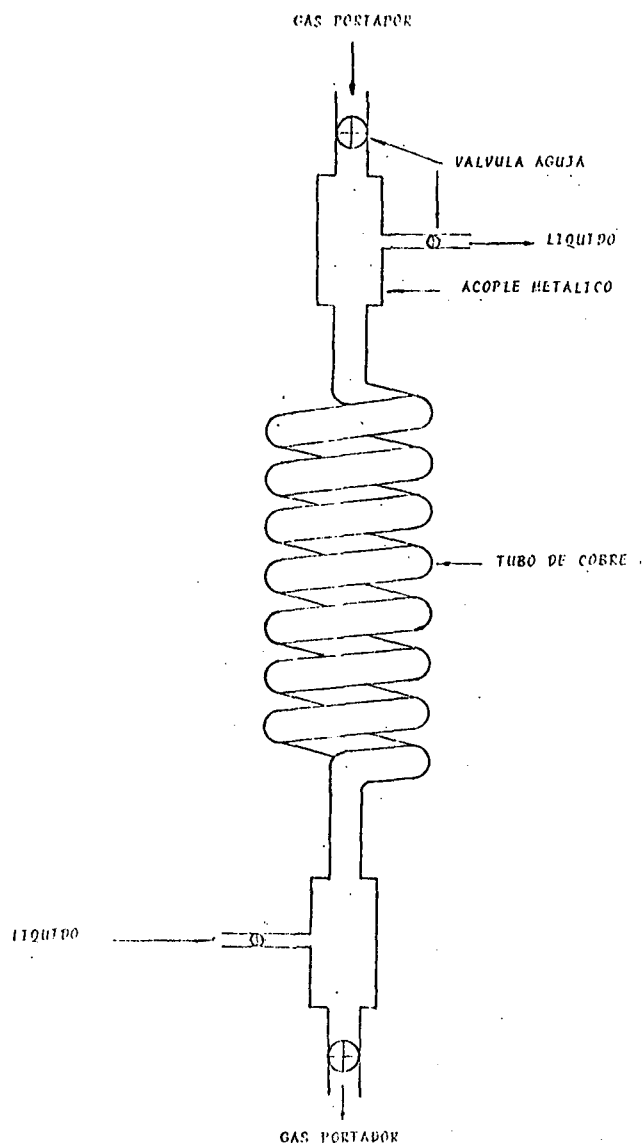


Fig. 3 INTERCAMBIADOR DE MEMBRANA

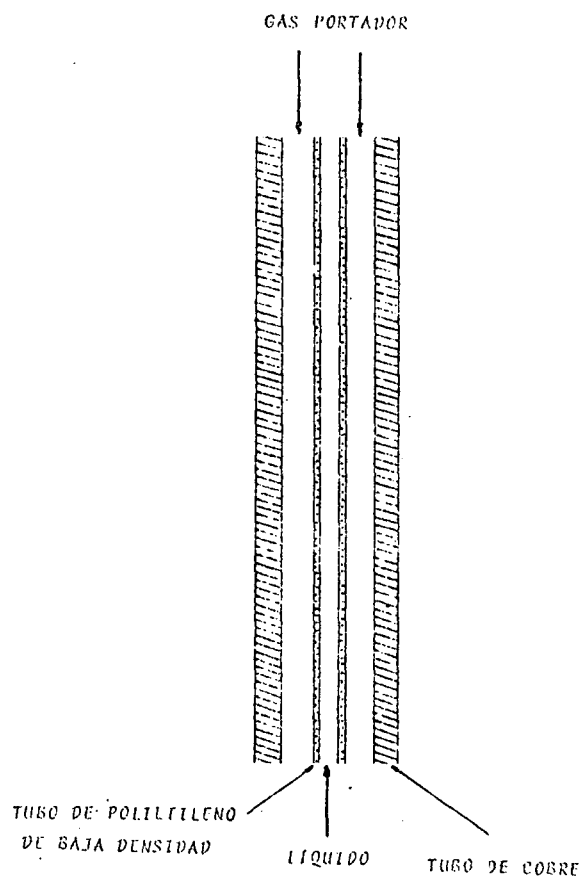


Fig. 4 DETALLE DEL INTERIOR DEL INTERCAMBIADOR DE MEMBRANA

TABLA 1

COMPROBACION DEL FUNCIONAMIENTO DEL ELECTROLITO SOLIDO:

Respuesta de la celda simétrica
 $Pt, O_2(1 \text{ atm})/CaO-ZrO_2/O_2(1 \text{ atm}), Pt$.

T (°C)	FEM (mV)
500	+ 1,9
543	+ 2,0
610	+ 1,5
682	+ 1,6
714	+ 0,4
760	- 0,5
810	+ 0,3
895	- 0,9
928	- 0,4
948	+ 0,4

TABLA 2

PRESION PARCIAL DE OXIGENO DE ARGON ESPECIAL
 SIN PURIFICAR (99.998%).

Celda: - $Pt, Ar\ 99.998\% (P'O_2)/CaO-ZrO_2/O_2(1 \text{ atm}), Pt +$

T (±2°C)	FEM (±1mV)	P' O ₂ (Atm)	ppm
720	259	$10^{-5.28}$	5.2
743	266	$10^{-5.30}$	5.0
815	285	$10^{-5.29}$	5.1
840	292	$10^{-5.30}$	5.0
875	300	$10^{-5.28}$	5.2

TABLA 3

PRESION PARCIAL DE OXIGENO DE ARGON ESPECIAL
CON PURIFICACION DE BTS.

Celda: - Pt, Ar (P'_{O_2})/CaO-ZrO₂/O₂ (1 atm), Pt +

T (±2°C)	FEM (±1mV)	P' O ₂ (Atm)
718	358	10 ^{-7.30}
748	371	10 ^{-7.35}
795	387	10 ^{-7.33}
850	410	10 ^{-7.38}
910	427	10 ^{-7.29}

TABLA 4

PRESION PARCIAL DE OXIGENO DE ARGON ESPECIAL
CON PURIFICACION DE BTS Y Mg (450°C)

Celda: - Pt, Ar (P'_{O_2})/CaO-ZrO₂/O₂ (1 atm), Pt +

T (±2°C)	FEM (±1mV)	P' O ₂ (Atm)
690	768	10 ^{-16.1}
711	780	10 ^{-16.0}
745	842	10 ^{-16.7}
810	853	10 ^{-15.9}
845	886	10 ^{-16.0}
900	947	10 ^{-16.3}
935	969	10 ^{-16.2}

TABLA 5

PRESION PARCIAL DE OXIGENO DE NITROGENO
4 BANDAS SIN PURIFICACION (99.9982).

Celda: - Pt, N₂ (P'_{O_2})/CaO-ZrO₂/O₂ (1 atm), Pt +

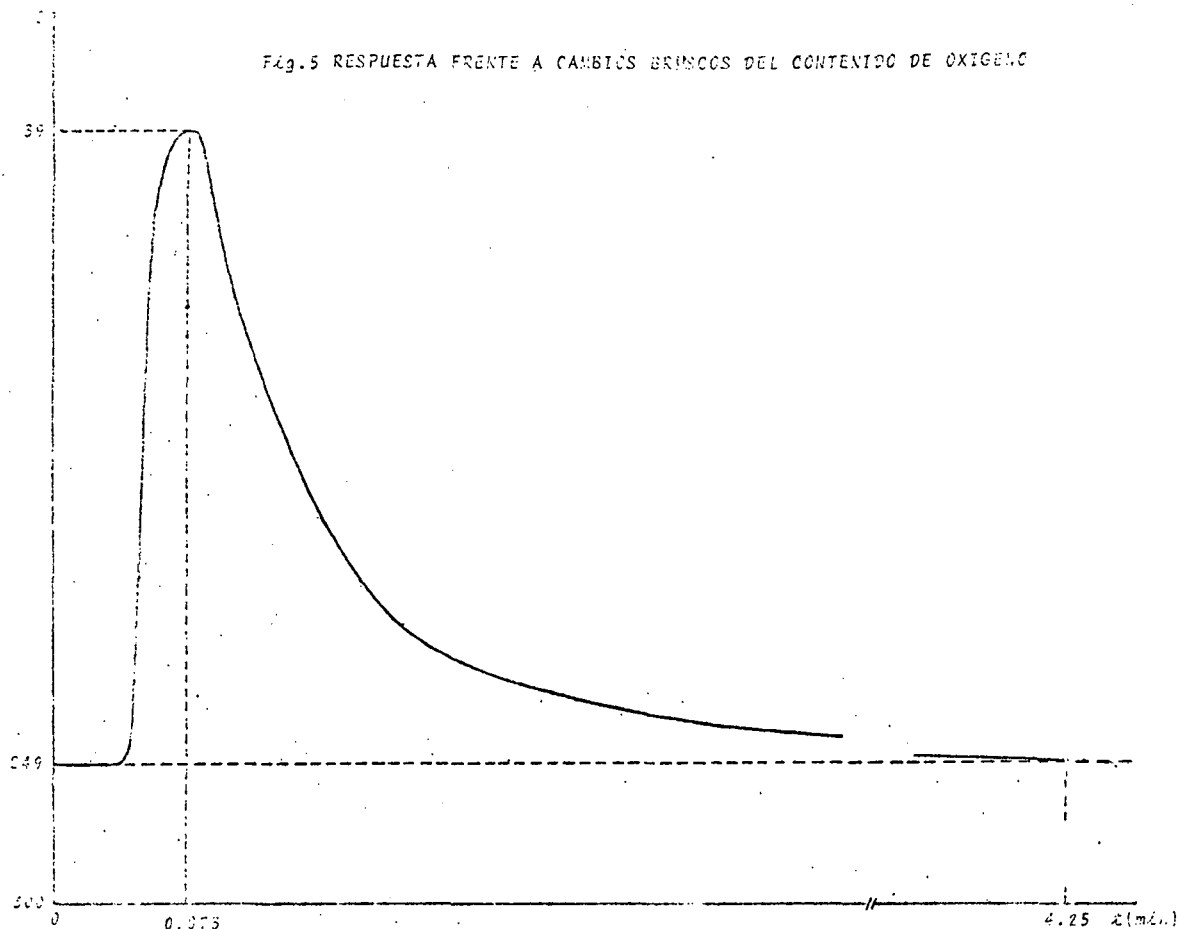
T (±2°C)	FEM (±1mV)	P' O ₂ (atm)	ppm
685	240	10 ^{-5.07}	8.5
698	243	10 ^{-5.06}	8.7
723	249	10 ^{-5.05}	8.9
765	259	10 ^{-5.05}	8.9
820	272	10 ^{-5.04}	9.1
898	292	10 ^{-5.04}	9.1

RESPUESTA FRENTE A CAMBIOS BRUSCOS DEL CONTENIDO DE O₂.

El equipo responde en forma instantánea frente a cambios de concentración de O₂ del gas que se esté analizando. Un ejemplo de la velocidad de respuesta lo tenemos en el caso siguiente: por el sensor estaba circulando un flujo constante de Ar sin purificar. En forma instantánea se le inyectó al circuito 1 cm³ de O₂. El sensor acusó inmediatamente la presencia de este alto contenido de O₂ y su respuesta aparece en la Figura 5.

Integrando el área bajo la curva de la Figura anterior se calculó que al sistema ingresaron 3085 ppm O₂. Utilizando el dato de los flujos y el tiempo durante el cual el sensor acusó presencia de una mayor concentración de O₂, se calculó que fueron 3164 ppm O₂. La discrepancia del 2.5% no es significativa si se tiene en cuenta la incerteza en el volumen de O₂ agregado al flujo de Ar. Este sencillo experimento nos pone de manifiesto la confiabilidad del método de medida.

Fig.5 RESPUESTA FRENTE A CAMBIOS BRINCCS DEL CONTENIDO DE OXIGENO



MEDICIONES HECHAS CON EL INTERCAMBIADOR DE MEMBRANA

Como gas portador se utilizó Ar purificado ($P'_{O_2} = 10^{-16.3} \text{ A·m}$). El líquido circulante fue agua fresca a presión barométrica de 760 mm Hg en equilibrio con una P_{O_2} de equilibrio de 160 mm Hg y temperatura ambiente (25°C). Dada la solubilidad del O_2 en H_2O , en estas condiciones el líquido contenía 8.4 ppm O_2 .

Podemos definir un FACTOR DE TRANSFERENCIA DE MASA (f) para el intercambiador, como:

$$f = \frac{(\text{cantidad de } O_2)_{\text{gas}} \times (\text{flujo})_{\text{gas}}}{(\text{concentración de } O_2)_{\text{líquido}}}$$

A partir de determinaciones hechas con el sensor de O_2 , como ya se indicó, y tomando FLUJO DE GAS = $41 \text{ cm}^3/\text{min} = \text{cte.}$ y concentración de $O_2 = 8.4 \text{ ppm} = \text{cte.}$, se obtiene para f , el valor $f = 1.37 \times 10^{-13} \text{ mol} \times \text{min}^{-1} \times \text{ppm}^{-1}$. Dado el pequeño valor que éste toma se concluye que a la muestra de agua se la perturba poco lo que le proporciona mayor confiabilidad al método.

REFERENCIAS

- 1.- N.M.Beekmans, L.Heyne. Philips Tech.Rev. **31**, 4, (1970), 112.
- 2.- R.W. Headrick, LBL 839 (1972).
- 3.- C.B.Alcock, B.C.Steele. Science of Ceramics, G.H.Stewart, editor-Ac. Press. London and New York (1965). Vol.2, p.397
- 4.- T.H.Etsell, S.N.Flengas. J.Electrochem. Soc. **119**, 1 (1972), 1