

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

03.74.17

CNEA/ CN 1/134

COMISION NACIONAL DE ENERGIA ATOMICA  
DEPENDIENTE DE LA PRESIDENCIA DE LA NACION  
GERENCIA DE ENERGIA  
DEPARTAMENTO DE REPROCESAMIENTO

DETERMINACION DE ALUMINIO EN SOLUCIONES  
DE URANIO IRRADIADO

POR

E.KUHN, (Experto OIEA), O.CRISTALLINI, A.CAMPAÑA

BUENOS AIRES

1974

COMISION NACIONAL DE ENERGIA ATOMICA  
DEPENDIENTE DE LA PRESIDENCIA DE LA NACION  
GERENCIA DE ENERGIA  
DEPARTAMENTO DE REPROCESAMIENTO

DETERMINACION DE ALUMINIO EN SOLUCIONES  
DE URANIO IRRADIADO

POR

E.KUHN, (Experto OIEA), O.CRISTALLINI, A.CAMPAÑA

BUENOS AIRES

1974

RESUMEN:

Se describe un método potenciométrico para determinación de aluminio en soluciones de uranio irradiado.

El decrecimiento en la concentración de un ión auxiliar ( $F^-$ ) que forma complejos muy estables con el aluminio, es medida por medio de un electrodo específico de iones fluoruros, empleando el método de adición y la concentración de aluminio determinada indirectamente.

El método es propuesto para la determinación de aluminio en soluciones provenientes de la disolución de elementos combustibles de uranio enriquecido irradiado, por este motivo se estudiaron especialmente las interferencias del  $UO_2^{++}$  y del  $Fe^{+++}$ .

El coeficiente de variación del método en el rango estudiado (0,5 a 2 M de  $Al^{+++}$ ) es del 1,2% y el "bias" cero.

El tiempo requerido para una determinación es del orden de 10 minutos.

## I. INTRODUCCION

En el reprocesamiento de elementos combustibles nucleares irradiados del tipo "MTR", es necesario determinar la concentración de aluminio en soluciones de proceso altamente radioactivas que contienen uranio, productos de fisión y productos de corrosión.

Para este propósito debe utilizarse un procedimiento analítico simple, que no requiera manipulaciones complejas, dado que se debe trabajar en celdas analíticas. Por otra parte se debe tener en cuenta en estos casos el volumen y composición de los líquidos residuales.

Uno de los métodos que han sido utilizados en nuestros laboratorios para la determinación de aluminio en soluciones del disolvedor, se basa en la neutralización del ácido libre y la precipitación del aluminio en un medio hidroalcohólico que retarda la precipitación del  $Al(OH)_3$  (1).

La ventaja de este método potenciométrico es la determinación simultánea de Al y ácido libre en una sola titulación. Si bien el método es simple y se adapta muy bien al manipuleo remoto tiene su desventaja principal en el volumen y composición de las soluciones residuales de análisis. Estas desventajas son reducidas considerablemente en el método que aquí se propone. También se reduce el volumen de alícuota de muestra requerida para el análisis.

En el método descrito en este trabajo el aluminio es complejado con un exceso de ión fluoruro, y el resto del mismo determinado por el método de adición utilizando un electrodo específico.

La constante de estabilidad del complejo formado ( $F_6Al^{---}$ ) es del orden de  $10^{20}$ , por lo tanto la concentración de fluoruro libre debida a la disociación del complejo, está por debajo del límite de detección del electrodo específico utilizado.

## II. PRINCIPIOS BASICOS DE LA MEDICION DE ION FLUORURO CON ELECTRODOS ESPECIFICOS

Los electrodos específicos de iones miden la actividad del ión ( $a_i$ ) en lugar de la concentración ( $c_i$ ) del mismo, sino siendo este último valor el de intereses desde el punto de vista analítico.

La relación entre la actividad y la concentración de un ión está dada por la relación:

$$a_i = f_i \cdot c_i \quad (1)$$

siendo  $f_i$  el coeficiente de actividad.

Dicho coeficiente de actividad, varía por otra parte con la fuerza iónica del medio, I.

$$\log f_i = -k\sqrt{I}$$

Usando una solución buffer de elevada fuerza iónica como diluyente de la muestra, pequeños cambios en la composición de la solución no alteran el valor de I y por lo tanto el coeficiente de actividad se mantiene constante.

Como los electrodos sensitivos al ión fluoruro son también sensitivos al pH del medio, el ajuste de la fuerza iónica

del mismo se lleva a cabo utilizando soluciones buffer especiales, llamadas TISAB ( Total Ionic Strength Adjust Buffer ).

a) CALIBRACION

Los cambios de potencial ( $\Delta mv$ ), en el rango de  $10^{-6}$  a  $10^{-1}$  Mol/l de  $F^{-}$ , son una función lineal del  $\log (F^{-})$ . La pendiente hallada para el electrodo sensitivo utilizado en este trabajo es de  $-57,9$  mV/ $\log (F^{-})$ . La curva de calibración se muestra en la figura I.

b) RESPUESTA DEL ELECTRODO A LOS CAMBIOS DE POTENCIAL

La respuesta del electrodo a los cambios de potencial es rápida para soluciones de elevada concentración, en cambio la estabilidad se alcanza muy lentamente en soluciones de muy baja concentración.

Así el tiempo requerido para alcanzar un valor estable de potencial en el rango de  $10^{-1}$  mol/l de  $F^{-}$  es de alrededor de 2 minutos y 15 minutos en el rango de  $10^{-5}$  mol/l.

Sin embargo ensayos preliminares han mostrado que la estabilización del potencial del electrodo se alcanza muy lentamente cuando se utiliza una solución acuosa de  $F^{-}$  para complejar el Al, aún cuando el rango de concentración de  $F^{-}$  libre es del orden de  $10^{-1}M$  después de complejar todo el aluminio. Cuando se utilizó en cambio una solución de  $F^{-}$  en medio alcalino como complejante del Al,

la estabilidad del electrodo se alcanzó normalmente (apr. 2 min.)

Esto parece indicar que la velocidad de formación del complejo es relativamente lenta en medio ácido y se acelera marcadamente. en medio alcalino.

c) INFLUENCIA DEL pH

Los iones oxidrilos interfieren en la medición de la concentración de  $F^-$  con electrodos sensitivos. Se encontró que el rango de pH más conveniente para realizar la medición es de 4 a 7 ( 2,3,4,5 ).

d) CAMBIOS EN LA COMPOSICION DE LA SOLUCION

Si la composición de la solución a medir es alterada, por ejemplo por adición de sales, los valores del potencial cambian dado que varia la fuerza iónica del medio. Sin embargo, en la mayoría de los casos los potenciales se desplazan proporcionalmente ( 3 ), de tal forma que la pendiente de la curva mV vs  $\log (F^-)$  se mantiene constante.

III PARTE EXPERIMENTAL

1. Aparatos

- p Hmetro Research "Beckman"
- Electrodo específico ( $F^-$ ) "Orion" 94-09
- Electrodo de referencia "Orion"
- Bureta microdosimat "Metrhon" (especialmente modificada

para utilizar como telepipeta).

- Micropipetas Eppendorf

## 2. Reactivos

a) Solución patrón primaria de FNa 0,5M: preparada utilizando FNa anhidro, grado analítico.

b) Solución patrón de FK 5M : KOH 2M : Se utilizó en la preparación FK.2H<sub>2</sub>O grado analítico a KOH p.a. Esta solución patrón fue calibrada por un método de adición usando la solución patrón primaria de FNa 0,5M.

c) Solución prueba de (NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>Al 1,5M : Se preparó disolviendo aluminio metálico de alta pureza en NO<sub>3</sub>H (en presencia de Hg como catalizador)

d) Solución Buffer "TISAB" : Esta solución 2M en CH<sub>3</sub>COONH<sub>4</sub>/1M en CH<sub>3</sub>COOH (pH : 5,2 ; I : 3) fue preparada neutralizando CH<sub>3</sub>COOH p.a. con NH<sub>4</sub>OH p.a.

## 3. Procedimiento

a) Adicionar 500 µl de solución patrón de FK 5M a una alícuota de muestra que contenga entre 0,3 y 0,4 moles de aluminio.

b) Diluir con aproximadamente 25 ml de solución buffer, agitando continuamente con agitador magnético.

- c) Sumergir los electrodos en la solución y leer el potencial ( $mV_1$ ) una vez alcanzado el equilibrio (aproximadamente 2 min.)
- d) Adicionar otros 100  $\mu$ l de la solución patrón de FK 5M, agitando continuamente. Esperar que se estabilice el potencial y leer ( $mV_2$ ).

La cantidad de ión fluoruro complejada con el aluminio como  $F_6Al^{---}$ , resulta de la diferencia entre la cantidad de  $F^-$  adicionada en la etapa (a) y la cantidad de  $F^-$  libre calculada con los valores de potencial medidos en las etapas (c y d).

Con el valor de la cantidad de  $F^-$  complejada con el Al se calcula la concentración de este último en la muestra.

#### 4. Cálculos

Como ya se ha indicado anteriormente (II,d), los cambios en la composición salina de la solución muestra, producen un desplazamiento paralelo de la curva  $\log(F^-)$  vs mV. Usando el "método de adición" la concentración total de  $F^-$  en el medio aumenta en un factor  $n$  después de la segunda adición de alícuota de solución patrón de fluoruro. Este factor  $n$  se calcula a partir de la diferencia de potencial del electrodo antes y después de dicha adición. La pendiente de la recta  $\log(F^-)$  vs mV para el electrodo utilizado fue determinada previamente. Este valor es de

-57,9 mV/log(F<sup>-</sup>), lo cual significa que para un cambio de potencial de -57,9 mV el valor de n es igual a 10.

Se mide en primer lugar el potencial mV<sub>1</sub> de la solución que contiene una concentración desconocida de F<sup>-</sup> (C<sub>x</sub>) (diferencia entre la primera cantidad adicionada (C<sub>1</sub>) y la cantidad complejada con el Al (C<sub>c</sub>). Luego se adiciona una cantidad conocida de F<sup>-</sup> (C<sub>2</sub>) y se mide el nuevo valor de potencial mV<sub>2</sub>. Como la alícuota de solución patrón adicionada es de solo 0,1 ml, siendo el volúmen total de 25 ml, el error resultante del cambio de volúmen está dentro de la exactitud del método.

Siguiendo la ecuación de Nernst:

$$mV_1 = k - \log (C_x) \quad (1)$$

$$mV_2 = k - 57,9 \log (C_x + C_2) \quad (2)$$

$$\text{pero } C_x + C_2 = nC_x \quad (3) \quad C_x = C_2/n-1 \quad (3)$$

reemplazando (3) en (2)

$$mV_2 = k - 57,9 \log n - 57,9 \log C_x \quad (4)$$

$$mV_2 = -57,9 \log n + mV_1 \quad (5)$$

$$\log n = (mV_2 - mV_1) / -57,9 \quad (6)$$

Reemplazando el valor obtenido de n en la ecuación (3) se calcula el valor de C<sub>x</sub> y con él la cantidad de F<sup>-</sup> complejada con el Al :

$$C_c = C_1 - C_x$$

Como cada átomo de Al se compleja con 6 átomos de F<sup>-</sup> para formar el complejo F<sub>6</sub>Al<sup>-</sup>, la cantidad de Al con

tenida en la alícuota de muestra es igual a  $C_0/6$ .

#### IV RESULTADOS Y DISCUSION

El método de adición ha sido seleccionado dado que el procedimiento propuesto en este trabajo será utilizado en la determinación de aluminio en soluciones del disolventor de composición variable (1,5 a 2 M de Al, 1 a 3 g/l de U, 0,2 a 0,5M NO<sub>3</sub>H, productos de corrosión y productos de fisión).

La influencia del NO<sub>3</sub>H es eliminada, tal como ha indicado anteriormente, diluyendo la muestra con una solución buffer fuerte (TISAB). Por otra parte la concentración de productos de fisión (tales como Zr o Th) que forman complejos muy estables con el ión fluoruro, es tan pequeña que el error que introducen está dentro de la precisión del método.

La influencia del uranio y productos de corrosión (específicamente hierro) en la determinación de Al ha sido estudiada y los resultados se resúmen a continuación:

##### 1. INFLUENCIA DEL ION URANILO

Para determinar si bajo las condiciones experimentales del procedimiento seleccionado, el ión uranilo es complejado con el ión fluoruro se llevó a cabo la siguiente experiencia:

- a) Sobre alícuotas de 150  $\mu$ l de una solución patrón de  $F^-$  0,995 M se adicionaron cantidades crecientes de ión uranilo.
- b) Después de diluir con 25 ml de la solución buffer se midió el potencial del electrodo ( $mV_1$ ) una vez alcanzado el equilibrio.
- c) Se adicionaron 200  $\mu$ l de solución patrón  $F^-$  0,199M y se midió el potencial ( $mV_2$ ) una vez alcanzado el equilibrio.

Los resultados obtenidos se muestran en la tabla I. Los valores de la concentración de fluoruro dados en esta tabla han sido calculados teniendo en cuenta el factor de dilución introducido en la etapa (c) (0,8%).

Los resultados muestran que si bien el potencial  $mV_1$  se desplaza hacia valores más positivos al incrementar la concentración de uranio, la diferencia de potencial  $mV_1 - mV_2$  es constante, lo que significa que el uranio no interfiere en la medición de la concentración de  $F^-$  y por lo tanto no interfiere en la determinación de aluminio.

## 2. INFLUENCIA DEL $Fe^{+++}$

Se utilizó el mismo procedimiento indicado anteriormente pero adicionando en lugar de uranio, cantidades crecientes de  $Fe^{+++}$ .

Los resultados obtenidos se muestran en la tabla II.

Los resultados muestran también en este caso, un desplaza

miento del potencial  $mV_1$  hacia valores más positivos al aumentar la concentración de hierro. Sin embargo el valor de la diferencia de potencial  $mV_1 - mV_2$  se mantiene constante hasta cantidades de Fe-III del orden de los 2,6 mg. Esto significa que tomando alícuotas de muestra de 150  $\mu$ l que contengan hasta 17 mg/ml de Fe<sup>III</sup>, éste no interfiere en la determinación del Al. En caso de muestras que contengan concentraciones de Fe superiores, este puede ser complejado por adición de citrato a la solución buffer (3).

### 3. PRECISION Y EXACTITUD DEL METODO

La precisión y exactitud del método fueron determinadas a partir de una solución patrón de Al 1,50M. Se llevaron a cabo 22 determinaciones siguiendo el siguiente procedimiento:

- a) Con una telepipeta calibrada se adicionaron exactamente 218  $\mu$ l de solución patrón de Al en un vaso de polietileno de 100 ml.
- b) Se adicionó, utilizando una micropipeta Eppendorf, 500  $\mu$ l de solución patrón de FK 5,26 N en KOH 2M agitando continuamente.
- c) Se accionó aproximadamente 25 ml de solución buffer (pH:5,2) se sumergieron los electrodos en la solución y se leyó el potencial ( $mV_1$ ) una vez alcanzado

el equilibrio (2 a 3 min.)

- d) Se adicionaron otros 100  $\mu$ l de la solución patrón de  $F^-$  y después de alcanzado el equilibrio (2 a 3 min.) se leyó nuevamente el valor del potencial. ( $mV_2$ ).

Los resultados obtenidos se muestran en la tabla III. El coeficiente de variación obtenido es del 1,2 % y el "bias" igual a cero. El tiempo requerido es de aproximadamente 10 min. por análisis.

El método propuesto puede ser utilizado en la determinación de otros rangos diferentes de Al variando el volumen de alícuota de muestra o el volumen y/o concentración de la solución patrón de  $F^-$ .

## V. CONCLUSIONES

El método aquí propuesto ha rendido los resultados esperados y presenta las siguientes ventajas:

- pequeño volumen de muestra requerido por análisis.
- fácil de adaptar al manipuleo remoto.
- rápido (10 min. por análisis)
- Volumen de soluciones residuales activas relativamente bajos (25 ml por análisis).
- La relación estequiométrica de 6  $F^-$  por cada  $Al^{+++}$  favorece la precisión del método, obteniéndose valores que están dentro del orden de precisión requerida en los análisis de control de proceso de planta.

TABLA I

Influencia del ión uranilo

$F^-$ adición	$UO_2$ adición	$mV_1$	$mV_2$	$mV_1 - mV_2$	$F^-$ caloul
m Mol.	mg	mV	mV	mV	m.Moles
0.149	0	-7.55	-28.65	21.10	0.149
0.149	5	-7.65	-28.65	21.00	0.150
0.149	20	-5.10	-26.65	21.45	0.146
0.149	50	-5.60	-26.85	21.25	0.148
		-0.85	-22.15	21.30	0.147
		-1.50	-22.55	21.05	0.150
		+5.20	-16.10	21.30	0.147
		+4.55	-16.45	21.00	0.150

TABLA II

Influencia del  $F^{+++}$

$F^-$ adición	adición	$mV_1$	$mV_2$	$mV_1 - mV_2$	$F^-$ calcul.
n. Moles	mg	mV	mV	mV	m. Moles
0.149	0	-6.2	-27.65	21.45	0.146
0.149	0.5	-4.9	-26.25	21.35	0.147
0.149	2.6	-4.0	-25.10	21.10	0.148
0.149	5.2	+0.3	-21.90	22.20	0.133

TABLA III

Standard de Fluoruro = 5.258 M

(1) 100 ul adicion. = 0.5258 m Moles.

(2) 500 ul Para comp.l. = 2.629 m Moles.

(3) Al<sup>3+</sup> en 218 ul.

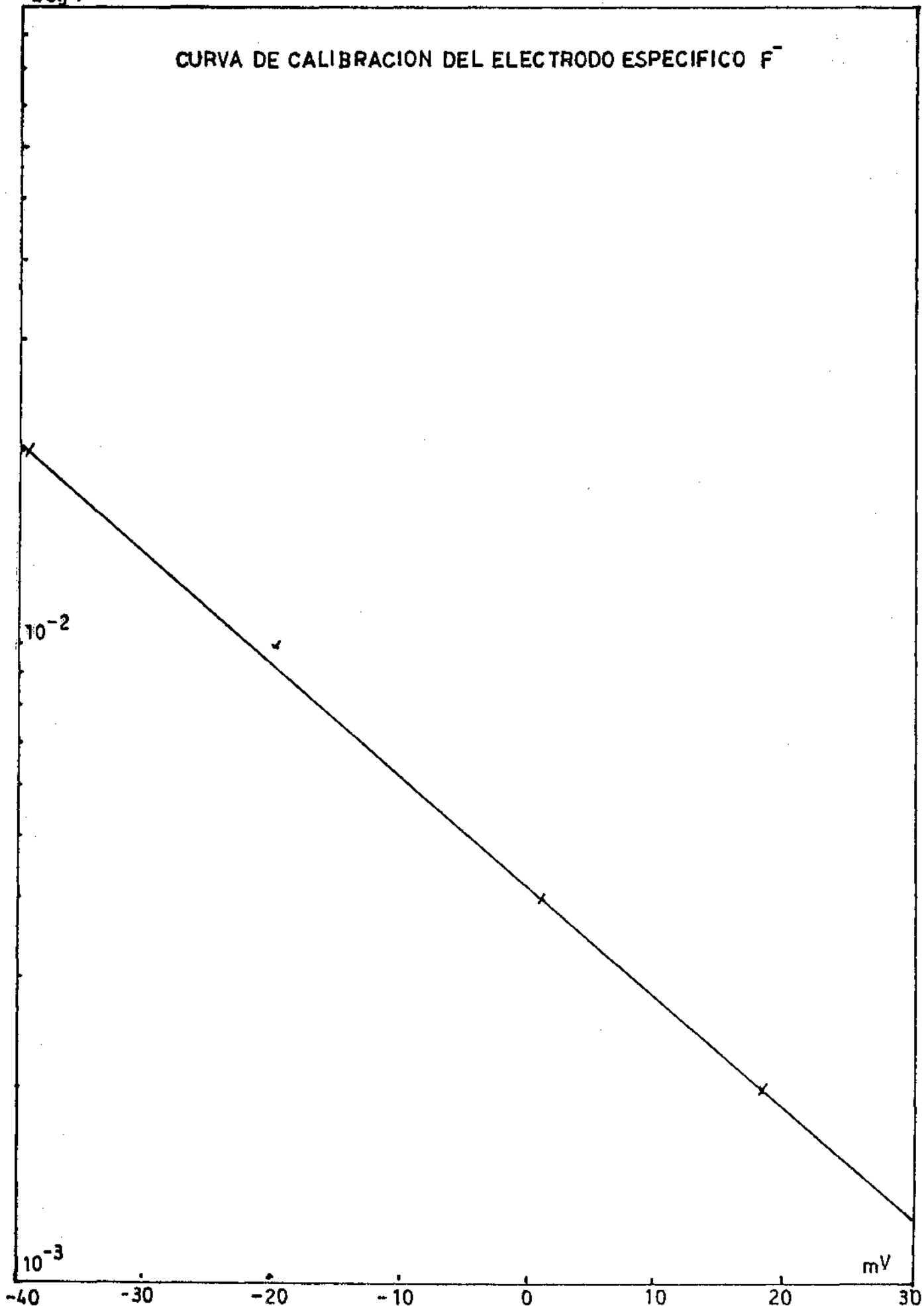
$mV_1 - mV_2$	$\frac{mV}{-57,9}$	n	$\frac{m \text{ Mol } F^- \text{ adicion.}}{(n-1)}$	2.629-F <sup>-</sup> Libre	$\frac{F^- \text{ compl.}}{6}$	M Al <sup>3+</sup>
( mV)	=Log n		=m Mol F <sup>-</sup> Libres	=F <sup>-</sup> compl.	m Mol Al <sup>(3)</sup>	Encontrado Tomado
14.50	0.25043	1.780	0.6741	1.9549	0.3258	1.49 1.50
14.65	0.25302	1.791	0.6650	1.9640	0.3273	1.50
14.65	0.25302	1.791	0.6650	1.940	0.3273	1.50
14.55	0.25130	1.784	0.6710	1.9580	0.3263	1.50
14.55	0.25130	1.784	0.6710	1.980	0.3263	1.50
14.60	0.25216	1.787	0.6679	1.9611	0.3269	1.51
14.70	0.25388	1.794	0.6621	1.9669	0.3278	1.50
14.50	0.25043	1.780	0.6741	1.9549	0.3258	1.49
14.05	0.24256	1.749	0.7025	1.9265	0.3211	1.47
15.00	0.25907	1.816	0.6445	1.9845	0.3307	1.52
15.50	0.26770	1.852	0.6170	2.0120	0.3353	1.54
15.25	0.26339	1.834	0.6305	1.9985	0.3331	1.53
14.50	0.25043	1.780	0.6741	1.9549	0.3258	1.49

Continuación de Tabla III

$mV_1 - mV_2$	$\frac{mV}{-57,9}$	n	m Mol F <sup>-</sup> adición. <sup>(1)</sup>	2.629-F <sup>-</sup> Libre <sup>(2)</sup> $\frac{F^- \text{ compl.}}{6}$	M Al <sup>3+</sup>	
( mV >	=Log n		=m Mol F <sup>-</sup> Libres	=F <sup>-</sup> compl.	=m Mol Al <sup>(3)</sup>	Encontrado Tomado
14.25	0.24511	1.762	0.6097	1.9393	0.3232	1.48
14.20	0.24525	1.759	0.6923	1.9362	0.3227	1.48
14.05	0.24266	1.749	0.7025	1.9265	0.3211	1.47
14.10	0.24352	1.752	0.6992	1.9298	0.3216	1.48
14.60	0.25216	1.787	0.6679	1.9611	0.3269	1.51
14.10	0.24352	1.752	0.6992	1.9298	0.3216	1.48
14.05	0.24266	1.749	0.7025	1.9265	0.3211	1.47
14.40	0.24870	1.773	0.6802	1.9438	0.3248	1.49
14.50	0.25043	1.780	0.6741	1.9549	0.3258	1.49
Σ=1.50± 1.2%						

Log F<sup>-</sup>

CURVA DE CALIBRACION DEL ELECTRODO ESPECIFICO F<sup>-</sup>



REFERENCES

- (1) Guía de Métodos Analíticos del Dpto de Reprocesamiento, CNEA.
- (2) Oehme, F., Doezalova, L.: Z. Anal. Chem. 251, 1 (1970)
- (3) Bock, R., Strecker, S.: Z. Anal. Chem. 235, 322 (1968)
- (4) Faselskis, B., Bandemer, M.K.: Anal. Chem. 41, 855 (1969)
- (5) Bauman, E.W.: Anal. Chem. 42, 110 (1970)
- (6) "Instruction Manuals" of Orion Research Inc., Cambridge/Mass., 4517.