

Determinación Polarográfica de Especies
de Iodo (Ioduro y Iodato) en Soluciones
Procedentes de Aerosoles, para Estudios
de Contención de Productos de Fisión en
Centrales Nucleares

M. Sánchez
O. Ballesteros
M. Fernández
M. A. Clavero
A. M. González

Toda correspondencia en relación con este trabajo debe dirigirse al Servicio de Información y Documentación, Centro de Investigaciones Energéticas, Medioambientales y Tecnológicas, Ciudad Universitaria, 28040-MADRID, ESPAÑA.

Las solicitudes de ejemplares deben dirigirse a este mismo Servicio.

Los descriptores se han seleccionado del Thesaurus del DOE para describir las materias que contiene este informe con vistas a su recuperación. La catalogación se ha hecho utilizando el documento DOE/TIC-4602 (Rev. 1) Descriptive Cataloguing On-Line, y la clasificación de acuerdo con el documento DOE/TIC.4584-R7 Subject Categories and Scope publicados por el Office of Scientific and Technical Information del Departamento de Energía de los Estados Unidos.

Se autoriza la reproducción de los resúmenes analíticos que aparecen en esta publicación.

Depósito Legal: M -14226-1995

ISSN: 1135 - 9420

NIPO: 238-00-002-0

Editorial CIEMAT

CLASIFICACIÓN DOE Y DESCRIPTORES

S37

CHEMICAL ANALYSIS; IODIDES; IODATES; IODINE; POLAROGRAPHY; AEROSOLS;
FISSION PRODUCTS; CONTAINMENT; NUCLEAR POWER PLANTS.

**Determinación Polarográfica de Especies de Iodo (Ioduro y Iodato)
en Soluciones Procedentes de Aerosoles, para Estudios de Contención
de Productos de Fisión en Centrales Nucleares**

Sánchez, M.; Ballesteros, O.; Fernández, M.; Clavero, M.A.; González, A.M.

20 pp. 4 fig. 10 refs.

Resumen:

Se describe un método polarográfico para la determinación conjunta de especies de iodo, ioduro y iodato, en soluciones acuosas. El iodato puede determinarse mediante polarografía diferencial de pulso. Se obtienen las curvas de calibrado y se establecen los límites de detección y determinación.

El ioduro se determina como iodato, previa oxidación con exceso de solución de hipoclorito sódico y eliminación del exceso con solución de sulfito sódico. La concentración de ioduro se calcula por la diferencia entre las concentraciones de iodato en la muestra, antes y después de la oxidación. Como aplicación se determinan las especies de iodo en diversas muestras procedentes de la planta piloto GIRS (Gaseous Iodine Removal by Sprays) del Departamento de Fisión Nuclear del CIEMAT, para estudios de contención de productos de fisión en centrales nucleares.

**Polarographic Determination of Iodine Species, Iodide and Iodate,
in Solutions Coming from Aerosols in Fission Products Containment Studies
in Nuclear Power Stations**

Sánchez, M.; Ballesteros, O.; Fernández, M.; Clavero, M.A.; González, A.M.

20 pp. 4 fig. 10 refs.

Abstract:

A polarographic method is described for the iodine species determination, iodide and iodate in water solutions. The iodate can be determined by differential pulse polarography. Calibration curves and the detection and determination limits have been obtained

Iodide is oxidized to iodate with sodium hypochlorite and the excess of oxidizing agent is destroyed with sodium sulphite. The concentration of iodide is calculated as the difference between the concentration of iodate in the sample before and after the oxidation. As an application, species of iodine in samples coming from the experimental plant GIRS (Gaseous Iodine Removal by Sprays) of Nuclear Fission Department of the CIEMAT, dedicated to fission products containment studies in nuclear power station, were determined

INDICE

INTRODUCCIÓN	1
PARTE EXPERIMENTAL	2
DETERMINACIÓN POLAROGRÁFICA DE IODATO EN MEDIO BÓRAX.....	3
DETERMINACIÓN DE IODURO Y IODATO	5
DETERMINACIÓN DE IODATO EN MEDIO NaCl-NaHCO ₃	6
DETERMINACIÓN DE IODURO	7
RESOLUCIÓN DE MEZCLAS DE DISOLUCIONES DE IODURO Y IODATO	9
APLICACIÓN DEL PROCEDIMIENTO A LA DETERMINACIÓN DE ESPECIES DE IODO EN SOLUCIONES PROCEDENTES DE LA INSTALACIÓN GIRS	10
CONCLUSIONES	10
REFERENCIAS	11
ANEXO I	12

Determinación polarográfica de especies de Iodo (Ioduro y Iodato) en soluciones procedentes de aerosoles, en estudios de contención de productos de fisión en Centrales Nucleares.

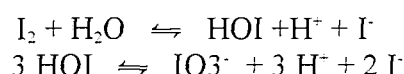
Miguel Sánchez, Oscar Ballesteros, Manuel Fernández, M^a Angeles Clavero y Ana M^a González. Unidad de Química Analítica. Area de Química. CIEMAT

INTRODUCCIÓN

El iodo constituye un elemento de gran interés en el campo de la Seguridad Nuclear, en el estudio del comportamiento de los productos de fisión en caso de un hipotético accidente en una Central Nuclear. El iodo es uno de los radioisótopos especialmente significativo en la composición del término fuente potencial a la atmósfera.

Son varios los ensayos encaminados a estudiar su comportamiento desde el punto de vista químico en un escenario accidental con el objetivo de conseguir su retención y evitar su dispersión a la atmósfera.[1-2]. El iodo es muy volátil y se libera desde el combustible sobrecalentado, pero es químicamente muy reactivo lo cual favorece su posible retención. El iodo tiene dos isótopos de “vida larga” el I¹²⁷ y el I¹²⁹ de escaso relieve radiactivo y varios de “vida corta” I¹³¹⁻¹³⁶ que aparecen como productos de fisión. De todos ellos los más significativos por sus periodos de semidesintegración son el I¹³¹ (8 días) y el I¹³³ (0.87 días).

El iodo puede existir en varios estados de oxidación. El iodo molecular es muy reactivo dando lugar al menos a 4 especies distintas cuyas concentraciones varían con la temperatura, concentración, potencial redox y pH [3-4]. El iodo se desproporciona con facilidad dando lugar a formas reducidas, ioduros (I⁻) y a formas oxidadas iodatos (IO₃⁻), especies iónicas no volátiles, además de otras especies algo volátiles como el ácido hipoyodoso (HOI) o ioduros orgánicos (ICH₃). Las especies más estables en disolución acuosa son el ioduro y el iodato.



Esta última reacción está favorecida por condiciones extremas redox y pH elevado. De esta forma se minimiza la formación de I₂ y especies volátiles, disminuyendo el riesgo de escape al medio ambiente.

Con el fin de conocer y evaluar la retención de los productos de fisión se realizan experiencias en plantas piloto, donde se simulan dichos accidentes con diversos tipos de aerosoles de iodo, como CsI, y I₂. En este sentido es necesario una metodología que determine el contenido de las especies de iodo en soluciones acuosas, con objeto de conocer su distribución en las diferentes partes del circuito experimental. Se requiere, por tanto, disponer de técnicas analíticas apropiadas para determinar la concentración de iodo y su especiación en las distintas fases del experimento. En la referencia [5] se discuten las distintas técnicas que pueden aplicarse para resolver este problema, recomendando finalmente la técnica con contadores y con Iodo 131 como trazador. Aunque se cita la técnica potenciométrica con electrodo de ion selectivo para la

determinación de Ioduro, no se hace mención a las técnicas polarográficas para la determinación de iodato.

En un trabajo anterior se puso a punto un procedimiento muy sensible para la determinación potenciométrica de Ioduro mediante electrodos de ion selectivo, en soluciones procedentes de estudios con aerosoles de ioduro de cesio[6].

Las técnicas voltamperométricas ofrecen la posibilidad de la determinación de IO_3^- y I^- previa oxidación a iodato en aguas y soluciones de diversa naturaleza, aguas naturales, aguas de mar etc. El iodato puede determinarse por polarografía diferencial de pulsos realizando un barrido de potencial de -400 a -1.400 mV [7-10].

En el presente trabajo se realiza un estudio de la determinación conjunta de especies de iodo, ioduro y iodato en soluciones acuosas y se aplica a la medida de estas especies en soluciones procedentes de aerosoles de iodo de la instalación GIRS (Gaseous Iodine Removal by Sprays) del Departamento de Fisión Nuclear del CIEMAT.

PARTE EXPERIMENTAL

Las medidas polarográficas se han realizado utilizando un equipo Metrohm 693 VA- Processor acoplado con el 694-VA- Stand. Como electrodo de trabajo se ha empleado un electrodo multimodo, también de Metrohm, que permite trabajar con un electrodo de gota estática de mercurio (SMDE). El electrodo de referencia ha sido un electrodo de $\text{Ag}/\text{AgCl}/\text{KCl}$ 3 M y el auxiliar un electrodo de platino.

Todas las medidas se realizaron mediante la técnica diferencial de impulsos, empleando finalmente una amplitud de pulso de -100 mV.

Las disoluciones patrón de ioduro y iodato fueron preparadas por diluciones adecuadas de una disolución patrón de 1000 mg/L, obtenida por pesada de la sal correspondiente secada a 105 °C, $122,3$ mg de KIO_3 y $130,8$ mg de KI y llevadas a 100 ml con agua desionizada.

Solución electrolito soporte NaCl 20 % y Solución de Borax 0.1 M, se pesan 20 g de NaCl y $3,8137$ g de Borax respectivamente, se disuelven y se llevan cada uno a un volumen de 100 ml con agua desionizada.

La solución electrolito soporte $3,75$ M NaCl y 50 mM NaHCO_3 se preparó por disolución de $2,191$ g y $0,42$ g respectivamente en 100 ml de agua desionizada.

La solución de NaClO se preparó al 0.2 % en Cloro activo a partir de una disolución comercial del 13% Fluka, pipeteando $1,2$ ml en un matraz de 100 ml, y enrasando con agua desionizada. Esta solución resulta inestable, por lo que es necesario prepararla diariamente.

La solución de Na_2SO_3 0.4 M, se prepara por disolución de $5,114$ g en 100 ml de agua desionizada.

Solución de AEDT 0.2 M, se prepara por disolución de 7.4448 g de la sal disódica dihidratada en 100 ml de agua.

Todos los reactivos utilizados fueron de calidad para el análisis. Las soluciones se prepararon con agua desionizada de resistividad mayor de 18 MΩ.cm.

DETERMINACIÓN POLAROGRÁFICA DE IODATO EN MEDIO BÓRAX

El iodato (IO_3^-) puede determinarse según el siguiente procedimiento (8): Se añaden a la célula de medida 10 ml del agua cuya concentración en iodato se desea determinar, 10 ml de disolución de NaCl al 20 %, 1 ml de disolución de Borax y se ajusta el pH a 9.3. Se purga 5 minutos mediante paso de nitrógeno. Se realiza un barrido de potencial desde -400 a -1400 mV.

Se registraron previamente los polarogramas diferenciales, con amplitudes de pulso crecientes, para una solución de IO_3^- de 1mg/L. Los resultados se indican en la tabla I. La intensidad de pico resulta lineal hasta 100 mV, mientras el valor potencial es independiente de la amplitud de pulso. Se selecciona el valor de 100 mV, por ser este el que proporciona una mayor intensidad y por tanto mayor sensibilidad. El resto de las condiciones de trabajo se muestran en el anexo I.

Tabla I. Variación del potencial y la altura de pico con la amplitud de pulso

A. de pulso (mV)	E (mV)	Ip (nA)
-25	-1120	-5.6
-50	-1124	-12.2
-75	-1127	-19.3
-100	-1128	-26.0

Siguiendo el procedimiento descrito, a una disolución blanco (10 mL de agua desionizada), se adicionan con una micropipeta cantidades crecientes de disolución patrón de IO_3^- y se registran los polarogramas correspondientes. La reducción del iodato tiene lugar a alrededor de -1200 mV.(Fig. 1.).

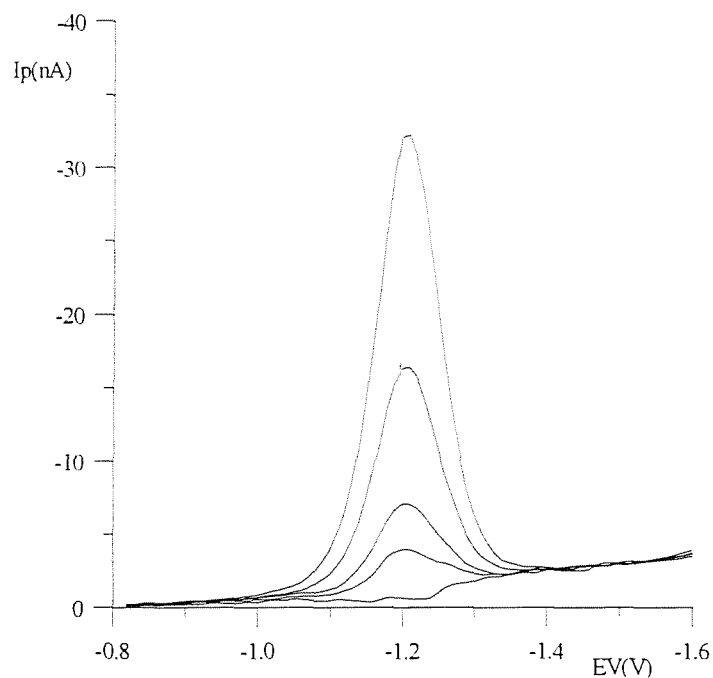


Fig. 1. Polarogramas obtenidos mediante DDP para concentraciones crecientes de iodato.

En la tabla II y Figura 2 se muestra y se representa la dependencia de la intensidad de pico (I_p) con la concentración en el intervalo estudiado de 0.1 a 1 ppm.

Tabla II. Obtención de la recta de calibrado en el intervalo 0.1-1 ppm.

Vol añadido (μL)	Conc. Patrón (ppm)	$[\text{IO}_3^-]$ (ppm)	I_p (nA)
0	0	0	0
10	100	0.1	-3.66
10	100	0.2	-7.09
30	100	0.5	-17.36
50	100	1.0	-33.98

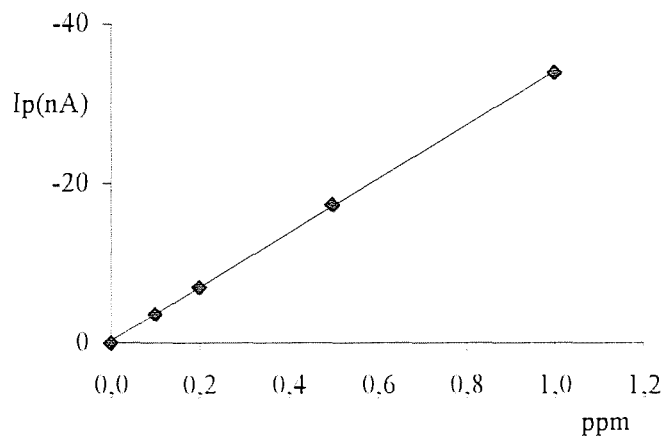


Figura 2. Curva de calibrado obtenida en el intervalo 0.1 a 1 ppm.

$$I_p (\text{nA}) = 33.68 C (\text{ppm}) + 0.366; r=0.99997$$

Del mismo modo se obtiene una curva de calibrado para el intervalo de 1 a 10 ppm. Tabla II. I_p (nA) = 34.004 C (ppm) - 0.915; $r = 0.999995$

Tabla III. Obtención de la recta de calibrado en el intervalo 1-10 ppm.

Vol añadido (μL)	Conc. Patrón (ppm)	[IO ₃ ⁻] (ppm)	I _p (nA)
10	1000	1	-30.5
10	1000	2	-61.1
30	1000	5	-150
50	1000	10	-296

Se procede a la determinación de los límites de detección y determinación, mediante 10 medidas de la I_p de una disolución de 0.1 mg/L de IO₃⁻. Se calculan como 3 y 10 veces respectivamente el valor de la desviación estándar de la concentración.

Tabla IV. Obtención de los límites de detección y determinación.

I _p (nA)	[IO ₃ ⁻] (ppm)	I _p (nA)	[IO ₃ ⁻] (ppm)
-3.64	0.097	-3.64	0.097
-3.63	0.097	-3.58	0.095
-3.62	0.096	-3.57	0.095
-3.68	0.098	-3.63	0.097
-3.72	0.099	-3.63	0.097
		$\bar{x} = 3.634$	$\bar{x} = 0.097$
		$\sigma_{n-1} = 0.048$	$\sigma_{n-1} = 1.41 \cdot 10^{-3}$

Límite de detección $3 \times 1.41 \cdot 10^{-3} = 4.3 \cdot 10^{-3}$ ppm = 4.3 ppb

Límite de determinación $10 \times 1.41 \cdot 10^{-3} = 1.41 \cdot 10^{-2}$ ppm = 14.1 ppb

La precisión, calculada como desviación estándar relativa de la medida de 10 disoluciones patrón de IO₃⁻ de 2 mg/L ha sido del 1%.

DETERMINACIÓN DE IODURO Y IODATO

El yoduro puede ser determinado mediante polarografía diferencial de pulso a través de su oxidación a yodato. El yoduro se oxida con exceso de solución de hipoclorito sódico al 0.2 % y eliminación del exceso con solución de sulfito sódico. (9). De este modo es posible determinar en una primera etapa el yodato, oxidar el yoduro a yodato y del yodato total obtenido calcular el contenido de yoduro de la muestra.

Para proceder a la oxidación cuantitativa de yoduro es necesario trabajar con una disolución tampón diferente a la ensayada anteriormente para el caso de la determinación única de yodato, por lo que se realizará un estudio previo de la determinación de yodato en este medio.

DETERMINACIÓN DE IODATO EN MEDIO NaCl- NaHCO_3

En este caso se añaden a la célula de medida 10 ml de agua, 1 ml de disolución electrolito soporte 3.75 mM de NaCl y 50 mM de NaHCO_3 y se lleva al pH adecuado. Se realiza un estudio para optimizar la amplitud de pulso y el pH con una disolución de 1 ppm de iodato. En la Tabla V se muestran los resultados obtenidos:

Tabla V. Influencia de la Intensidad de pico I_p con el pH y la amplitud de pulso

A. de pulso (mV)	I_p (nA)		
	pH 9.3	pH 8.5	pH 7.2
-25	-11.69	-12.5	-12.41
-50	-26.9	-27.8	-28.0
-75	-43.5	-43.9	-45.4
-100	-60.4	-60.9	-60.7

A partir de la tabla se deduce, que no existe una variación apreciable de la intensidad de pico en función del pH, por lo que éste no resulta crítico, siempre y cuando se mantenga entre estos valores. Tampoco se observaron diferencias en los valores obtenidos de potencial de pico, oscilando estos entre -1.198 y -1.210 mV. Se selecciona como en el caso anterior, una amplitud de pulso de -100 mV.

Se realizan los calibrados en los intervalos de 0.1 a 1 y de 1 a 10 mg/L de iodato, por sucesivas adiciones de disolución patrón a un volumen de agua desionizada, al que se añade 1 ml de disolución tampón. Se obtiene un valor de pH de 8.3. Los resultados encontrados se indican en las tablas VI y VII y Figura 3.

Tabla VI. Obtención de la recta de calibrado en el intervalo 0.1-1 ppm

Vol añadido (μL)	Conc. Patrón (ppm)	$[\text{IO}_3^-]$ (ppm)	I_p (nA)
0	0	0	0
10	100	0.1	-4.98
10	100	0.2	-11.3
30	100	0.5	-30.3
50	100	1.0	-61.4

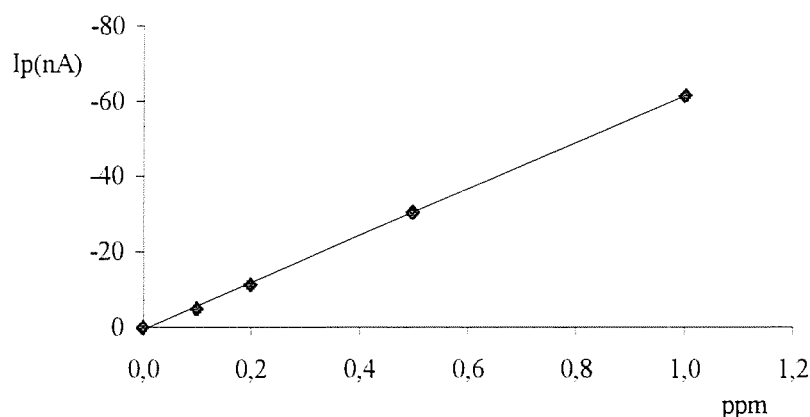


Figura 3. Curva de calibrado obtenida en el intervalo 0.1 a 1 ppm.
($r=0.99998$; $a=-1.21$; $b=-62.68$)

Tabla VII. Obtención de la recta de calibrado en el intervalo 1-10 ppm
($r=0.99997$; $a=0.55$; $b=-62.6$)

Vol añadido (μL)	Conc. Patrón (ppm)	$[\text{IO}_3^-]$ (ppm)	I_p (nA)
10	1000	1	-61.4
10	1000	2	-126.5
30	1000	5	-316
50	1000	10	-626

Como puede observarse se obtiene una relación lineal en ambos intervalos de concentración.

Los límites de detección y determinación se han calculado con una disolución de 0.1 mg/L, según los criterios mencionados en el apartado anterior. Se obtienen los valores 6 y 20 ppb respectivamente. La precisión calculada para una disolución de 2 mg/L fue del 0.6 %.

DETERMINACIÓN DE IODURO

Se realiza un ensayo con solución de ioduro de 1 mg/L, se añade solución alcalina de hipoclorito sódico en exceso (200 μL) y se deja reposar durante unos minutos. A continuación se añaden 50 μL de solución de sulfito sódico y 25 μL de AEDT para detener la reacción de oxidación. Los tiempos ensayados y los resultados obtenidos se indican en la tabla VIII

Tabla VIII. Tiempo de oxidación del yoduro

Tiempo (minutos)	I_p (nA)	$[IO_3^-]$ (ppm)	$[I^-]$ (ppm)
5	-65.4	1.24	0.90
10	-73.7	1.40	1.02
15	-72.3	1.37	0.99
20	-71.1	1.35	0.98
25	-74.4	1.41	1.02

Los resultados encontrados son similares a los obtenidos en (9). Se selecciona 10 minutos, como tiempo más que suficiente para que tenga lugar la oxidación cuantitativa de yoduro a yodato.

A soluciones de yoduro de 1 y 10 mg/L, se añaden cantidades crecientes de solución de hipoclorito, con objeto de comprobar si la cantidad que se añade es suficiente para oxidar todo el yoduro presente. Los resultados obtenidos se muestran en la Tabla IX.

Tabla IX. Adición de solución de hipoclorito sódico 0.2 %

Vol añadido hipoclorito (μ L)	1 mg/L			10 mg/L		
	I_p (nA)	$[IO_3^-]$ (ppm)	$[I^-]$ (ppm)	I_p (nA)	$[IO_3^-]$ (ppm)	$[I^-]$ (ppm)
100	-70.5	1.27	1.03	-232.2	4.17	3.38
200	-70.4	1.27	1.03	-468.7	8.44	6.83
300	-72.3	1.30	1.05	-632.7	11.39	9.21
500	-70.0	1.26	1.02	-701.0	12.6	10.2

A la vista de la tabla se deduce que es suficiente la cantidad de 100 μ L de solución de hipoclorito sódico al 0.2%, para oxidar hasta 1 mg/L de solución de yoduro, mientras es necesario añadir al menos 500 μ L para oxidar 10 mg/L. Dada la inestabilidad de la solución oxidante de hipoclorito sódico, es necesario prepararlo recientemente. No obstante, es recomendable realizar un ensayo previo con una solución de yoduro de 10 mg/L añadiendo 100 μ L de solución de hipoclorito para verificar su concentración.

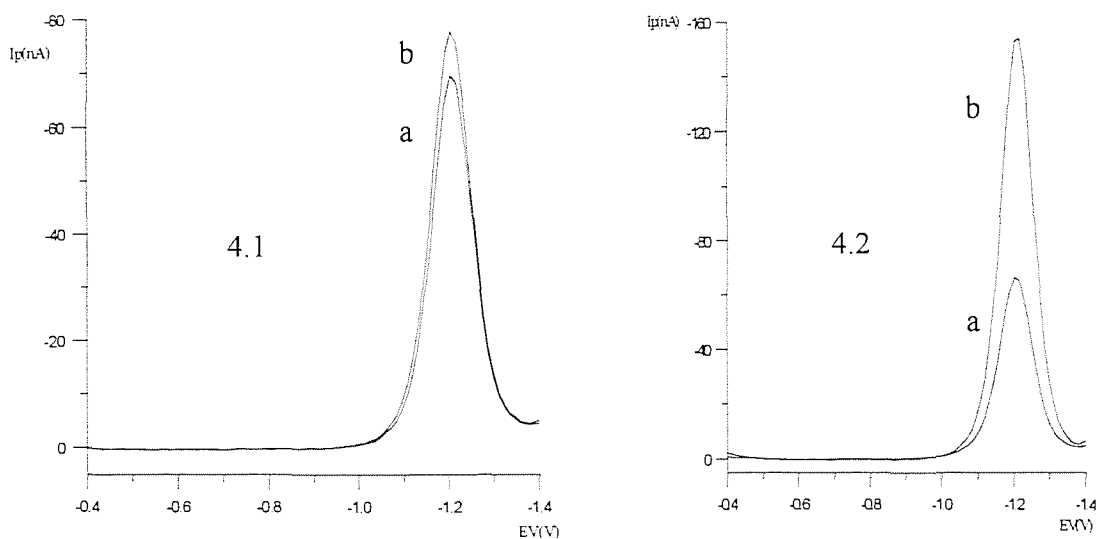
Se realiza un calibrado entre 0.1 y 1 mg/L de yoduro según el siguiente procedimiento: A 10 mL de solución de yoduro de diversa concentración se añade 1 mL de solución tampón y 200 μ L de solución de hipoclorito sódico al 0.2%. Se deja reposar durante 10 minutos y se añaden 50 μ L de sulfito sódico 0.4 M y 25 μ L de AEDT 0.2 M. A continuación se realiza un barrido electroquímico entre -400 y -1200 mV. Los resultados obtenidos se indican en la tabla X.

Tabla X. Obtención de la recta de calibrado para el yoduro
($a=1.00$; $b= -87.95$; $r= 0.9996$)

[I ⁻] (ppm)	I _p (nA)	[IO ₃ ⁻] (ppm)	[I ⁻] calculada (ppm)
0.10	-8.3	0.152	0.11
0.20	-17.0	0.29	0.21
0.50	-41.4	0.67	0.49
1.00	-87.6	1.42	1.03

RESOLUCIÓN DE MEZCLAS DE DISOLUCIONES DE YODURO Y YODATO

Siguiendo el procedimiento descrito anteriormente, se determina la I_p antes y después de la oxidación del yoduro de las disoluciones que contienen: a) 0.1 mg/L I⁻ y 1 mg/L de IO₃⁻ y b) 1 mg/L de I⁻ y 1 mg/L de IO₃⁻. Figuras 4.1 y 4.2.



Figuras 4.1 y 4.2. Voltamperogramas de mezclas de Yoduro y Yodato. 4.1 a) 1 ppm IO₃⁻ b) 1 ppm IO₃⁻ + 0.1 ppm I⁻. 4.2 a) 1 ppm IO₃⁻ b) 1 ppm IO₃⁻ + 1 ppm I⁻

La concentración de yoduro se calcula a partir de la diferencia de las concentraciones obtenidas en la concentración de yodato, aplicándole el factor de conversión correspondiente (127/175). Los resultados se indican en la Tabla XI.

Tabla XI. Determinación conjunta de yoduro y yodato en mezclas

Oxidación	1.0 [IO ₃ ⁻] + 0.10 [I ⁻]			1.0 [IO ₃ ⁻] + 1.0 [I ⁻]		
	I _p (nA)	[IO ₃ ⁻] (ppm)	[I ⁻] (ppm)	I _p (nA)	[IO ₃ ⁻] (ppm)	[I ⁻] (ppm)
Antes	-65.57	1.04	-	-62.76	0.99	-
Después	-73.77	1.17	0.093	-146.7	2.33	0.99

A la vista de los resultados observamos, que este procedimiento resulta adecuado para la determinación simultánea de la concentración de IO_3^- y I^- y puede por tanto, ser aplicado a la especiación de iodo en soluciones procedentes de estudios de contención de aerosoles de productos de fisión en centrales nucleares.

APLICACIÓN DEL PROCEDIMIENTO A LA DETERMINACIÓN DE ESPECIES DE IODO EN SOLUCIONES PROCEDENTES DE LA INSTALACIÓN GIRS.

Se determina el contenido de yoduro y iodato en soluciones procedentes de ensayos con aerosoles de iodo, aplicándole el procedimiento anterior. Se seleccionan 3 muestras con diferentes contenidos de yoduro y iodato. Los resultados de yoduro, se comparan con los obtenidos mediante la técnica de electrodos de ion selectivo. Los resultados obtenidos se reflejan en la Tabla XII.

Tabla XII. Resultados obtenidos en la determinación de yoduro y iodato en muestras de la instalación GIRS (Departamento de Fisión Nuclear).

REFERENCIA MUESTRA	$[\text{IO}_3^-]$ (ppm)	$[\text{IO}_3^-]$ TOTAL* (ppm)	$[\text{I}^-]$ CALCULADA (ppm)	$[\text{I}^-]$ (E.S.) (ppm)
15-NOV-01	0.10	1.38	0.93	1.1
15-NOV-03L	5.0	48	35	33
15-NOV-02L	71	496	344	340

* $[\text{IO}_3^-]$ inicial más la procedente de la oxidación de $[\text{I}^-]$.

Estos resultados demuestran la validez del método desarrollado, para la determinación polarográfica de las especies yoduro y iodato en soluciones acuosas.

CONCLUSIONES

Se ha puesto a punto un método polarográfico para la determinación conjunta de especies de iodo, yoduro y iodato en soluciones acuosas.

El iodato puede determinarse en un amplio intervalo de concentraciones de 0.1 a 1 mg/L y de 1 a 10 mg/L. Los límites de detección y determinación son del orden de 4 y 25 ppb y 6 y 20 ppb respectivamente, según los dos procedimientos utilizados.

El yoduro se determina como iodato, previa oxidación con exceso de solución de hipoclorito sódico y eliminación del exceso con solución de sulfito sódico. Se obtienen curvas de calibrado en los intervalos de 0.1 a 1 y de 1 a 10 mg/L.

El yoduro y iodato pueden determinarse en la misma alícuota de muestra, requiriendo un volumen de muestra muy pequeño, desde 0.2 a 5 mL, según la concentración de ambos iones en solución.

Se dispone de una nueva metodología para la determinación de iodato y un método alternativo a la determinación potenciométrica de yoduro en soluciones acuosas.

Como aplicación se determinan por esta técnica las especies de iodo en diversas muestras procedentes de aerosoles, para estudios de contención de productos de fisión en centrales nucleares, de la planta piloto GIRS del Departamento de Fisión Nuclear del CIEMAT.

REFERENCIAS

- (1) L.E. Herranz, J. Rodríguez, I. López y A. Martínez. Proyecto ACE ESPAÑA QAS-91-1. Análisis Global del Comportamiento del Iodo en Situaciones Accidentales. CIEMAT. (1.991)
- (2) M^a. J. Marcos, F. J. Gómez, I. Melches, M. Martín Espigares y J. López Jiménez. Programa Experimental LACE-ESPAÑA sobre Retención de Aerosoles en Lechos Acuáticos. Informe Final de Resultados. Informe CIEMAT TN/TS-01/DP-93. (1993)
- (3) J. D. Burger and I.A. Liebafsky. Thermodynamic Data for Aqueous Iodine Solutions at various temperatures. Analytical Chemistry, Vol. 45 (3). 600-602. (1.973)
- (4) A. M. Deane and W. R. Marsh. Iodine Hydrolysis reactions. Part 1: Spectrophotometric iodine measurements. Harwell Laboratory. Oxfordshire OX 11 0RA. AERE R 11657. United Kingdom. (1.986)
- (5) Review of Analytical techniques in Support of the Advanced Containment Experiments (ACE). Containment Systems Test Facility (CSTF). Experimental Program. W.C.H. Kupferschmidt. Research Chemistry Branch Whiteshell Nuclear Research Establishment. Pinawa, Manitoba, Canada ROE 1LO. (1.989)
- (6) M. Sánchez y F. Floriano. Determinación de Ioduros en soluciones acuosas de Ioduro de Cesio usando la técnica de electrodos de ion selectivo. Informe Ciemat QA 0551/N-9. (1.992)
- (7) J. David Smith and Edward C. V. Butler. Speciation of dissolved iodine in estuarine waters. Nature Vol. 277, 468-469. (1979)
- (8) Y. M. Temerk, M.E. Ahmed and M.M. Kamal. Differential Pulse Polarographic Determinations of Iodate, Bromate and Periodate. Fresenius Z. Anal. Chem. 301, 414-416 (1.980)
- (9) Kazumi Takayanagi and George T. F. Wong. The oxidation of iodide to iodate for the polarographic determinations of total iodine in natural waters. Talanta Vol. 33 (5), 451-454. (1.986)
- (10) Ramesh G. Dhaneshwar, Achyut V. Kulkarni and Laxman R. Zarpkar. Differential-pulse Polarographic Determination of Iodide in Common Salt. Anal. Chem. Vol. 59, 1073-1074. (1.987)

ANEXO I

METROHM 693 VA PROCESSOR

Method: Iodato .mth **OPERATION SEQUENCE**

Title : Determinacion de iodato DPP

```
=====
Instructions  t/s  Main parameters      Auxiliary parameters
-----
1  SMPL/M      V.fraction 10.000 mL  V.total  10.0 mL
2  DOS/M      V.added   11.000 mL
3  REM        NaCl + Borax
4  PURGE
5  STIR      300.0 Rot.speed  2000 /min
6  (ADD
7  PURGE
8  TSTIR     30.0 Rot.speed  2000 /min
9  OPURGE    5.0
10 (REP
11 SEGMENT   Segm.name  Iodato
12 REP)0
13 ADD>M     Soln.name  U-Std    V.add    0.050 mL
14 ADD)2
15 END
```

Method: Iodato **SEGMENT**

Iodato

```
=====
Instructions  t/s  Main parameters      Auxiliary parameters
-----
1  SMDE      Drop size  4
2  DPMODE    U.ampl    -100 mV  t.meas   20.0 ms
                t.step    1.00 s   t.pulse  40.0 ms
3  SWEEP     114.0 U.start   -500 mV  U.step   10 mV
                U.end     -1600 mV Sweep rate 10 mV/s
4  OMEAS
5  END
```

Method: Iodato **SUBSTANCES**

Iodato - Iodato

```
=====
Recognition      Display / Plot
-----
U.verify         -1100 mV      t/U.scale  auto
U.tol (+/-)      50 mV         U.div      50.00 mV/cm
U.width min      10 mV         U.begin    0 mV
U.width max      400 mV        U.end      -200 mV
t.threshold      0.00 ms
```