

CNEN/SP

ipen Instituto de Pesquisas
Energéticas e Nucleares

DETERMINAÇÃO DE ZIRCÔNIO E HÁFNIO POR ESPECTROMETRIA
DE FLUORESCÊNCIA DE RAIOS-X

Chieko Iha, Surrinder Pall Sood e Ivone Mulako Sato

IPEN - PUB -- 68.

PUBLICAÇÃO IPEN 68

JULHO/1985

SÃO PAULO

ISSN 0101-3386

PUBLICAÇÃO IPEN 68

JULHO/1985

**DETERMINAÇÃO DE ZIRCÔNIO E HÁFNIO POR ESPECTROMETRIA
DE FLUORESCÊNCIA DE RAIOS-X**

Chieko Iha, Surrinder Pall Sood e Ivone Mulako Sato*

DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA

*** DEPARTAMENTO DE PROCESSOS ESPECIAIS**

CNEN/SP

**INSTITUTO DE PESQUISAS ENERGÉTICAS E NUCLEARES
SÃO PAULO – BRASIL**

Série PUBLICAÇÃO IPEN

INIS Categories and Descriptors

B11.10

HAFNIUM

X-RAY FLUORESCENCE ANALYSIS

X-RAY SPECTROSCOPY

ZIRCONIUM

DETERMINAÇÃO DE ZIRCÔNIO E HÁFNIO POR ESPECTROMETRIA DE FLUORESCÊNCIA DE RAIOS-X

Chieko Iha, Surrinder Pall Sood e Ivone Mulako Sato

RESUMO

Desenvolveu-se neste trabalho um método de análise de zircônio e háfnio por espectrometria de fluorescência de raios-X.

Utilizou-se a técnica de preparação de amostras em camada delgada⁽¹⁾ pela deposição do metal precipitado na forma de hidróxido ou cupferrato, em papel de filtro. Consideraram-se como linhas analíticas, K_{α} para zircônio e L_{β_1} para háfnio.

Estudou-se o comportamento da relação das intensidades fluorescentes do háfnio sem separação prévia, em proporções de 2 a 95%, em amostras contendo háfnio e zircônio. Para a determinação de teores de háfnio abaixo de 2%, utilizou-se a técnica de troca iônica para o seu enriquecimento, antes da sua análise por fluorescência de raios-X. Por este método determinaram-se concentrações tão baixas quanto 1000 ppm de háfnio em zircônio.

DETERMINATION OF ZIRCONIUM AND HAFNIUM BY X-RAY FLUORESCENCE SPECTROMETRY

ABSTRACT

The analysis of Zr and Hf by X-ray fluorescence method was studied. The thin film technique for sample preparation by deposition of precipitate on the filter paper was used. The K_{α} line of Zr and L_{β_1} line of Hf were used for analysis. The behavior of fluorescence intensity ratio with the corresponding mass ratio was studied. The direct determination of Hf in concentration between 2 and 95% in samples without any separation was studied. For Hf concentrations lower than 2%, a method for its enrichment was standardized.

I - INTRODUÇÃO

O zircônio é utilizado na forma de ligas como material de revestimento de combustíveis nucleares, destacando-se pelas suas qualidades de resistência mecânica e à corrosão e principalmente por apresentar baixa seção de choque de captura de nêutrons térmicos^(2, 3). O háfnio por sua vez é um excelente material para o controle de criticalidade dos reatores nucleares por possuir alta seção de choque^(2, 3). Portanto para aplicações nucleares, a presença de um é prejudicial ao outro. Porém, os minerais de zircônio normalmente contêm háfnio⁽⁴⁾ na razão atômica de Hf : Zr de aproximadamente 0,02, assim há uma necessidade da separação entre eles.

Este trabalho é uma contribuição para o controle analítico dos processos de separação de zircônio e háfnio. Estes elementos são facilmente determinados e separados de outros elementos, porém, a determinação de um na presença de outro torna-se um sério problema analítico devido a extrema semelhança química dos dois⁽⁴⁾. Na área nuclear, em particular, assumem relevante importância os métodos de determinação de háfnio em zircônio e vice-versa. Neste trabalho realizaram-se estudos de análise de zircônio e háfnio por espectrometria de fluorescência de raios-X^(5, 6).

II – PARTE EXPERIMENTAL

II.1. Equipamentos

Utilizou-se o espectrômetro da RIGAKU-DENKI CO LTDA, modelo semi automático B-3, provido de tubo de raios-X com anticatodo de tungstênio para a excitação das amostras e cristal analisador de LiF (200) de distância interplanar $2\alpha = 4,028 \text{ \AA}$.

Mediram-se as intensidades dos raios-X fluorescentes com o detector de cintilação de NaI(Tl) acoplado a um analisador de pulsos monocanal, contador e temporizador.

Para a preparação de amostras, utilizou-se a técnica de camada delgada pela deposição do metal precipitado em papel de filtro. A amostra preparada sob a forma de camada delgada exige as seguintes características: uma espessura fina, distribuição uniforme da amostra, superfície regular e uma geometria constante. No presente trabalho utilizou-se um dispositivo de filtração consistindo em um funil, placa porosa de vidro e chaminé de filtração. Estes componentes foram acoplados com uma luva de lucite e todo o conjunto adaptado em um kitassato de 250 ml com uma rolha de borracha, conforme mostra a Figura 1.

II.2. Reagentes

As soluções padrões de zircônio e háfnio foram preparadas a partir dos respectivos óxidos de grau espectrográficos: óxido de zircônio com teor de háfnio abaixo de 100 ppm e óxido de háfnio com teor de zircônio inferior a 100 ppm.

Os demais reagentes utilizados no trabalho foram todos de grau analítico.

II.3. Procedimento

À solução contendo zircônio e/ou háfnio acrescentou-se a solução de carregador (1 mL da solução de 80 μg de Ti/mL), em seguida precipitaram-se os metais na forma de superrato⁽²⁾ e preparou-se a amostra em camada delgada para análise por fluorescência de raios-X.

Para a determinação de háfnio em proporções abaixo de 2%, necessitou-se de um enriquecimento previamente à análise. Utilizou-se a técnica de troca iônica para esta finalidade, empregando a resina aniônica SRB. Eluiu-se o háfnio com ácido sulfúrico 3,5% (v/v). Ao háfnio eluído acrescentou-se solução de carregador (2 mL de solução com 66 μg de Fe/mL) e a solução de padrão interno (1 mL de solução com 70 μg de Nb/mL). Os metais foram precipitados com hidróxido de amônio 20% e preparou-se a amostra em camada delgada, para análise.

III – RESULTADOS E DISCUSSÃO

Realizaram-se estudos sobre a determinação da relação mássica de háfnio/zircônio, considerando-se os seguintes intervalos de variação: de 2 a 20%, de 20 a 70%, de 80 a 95% e

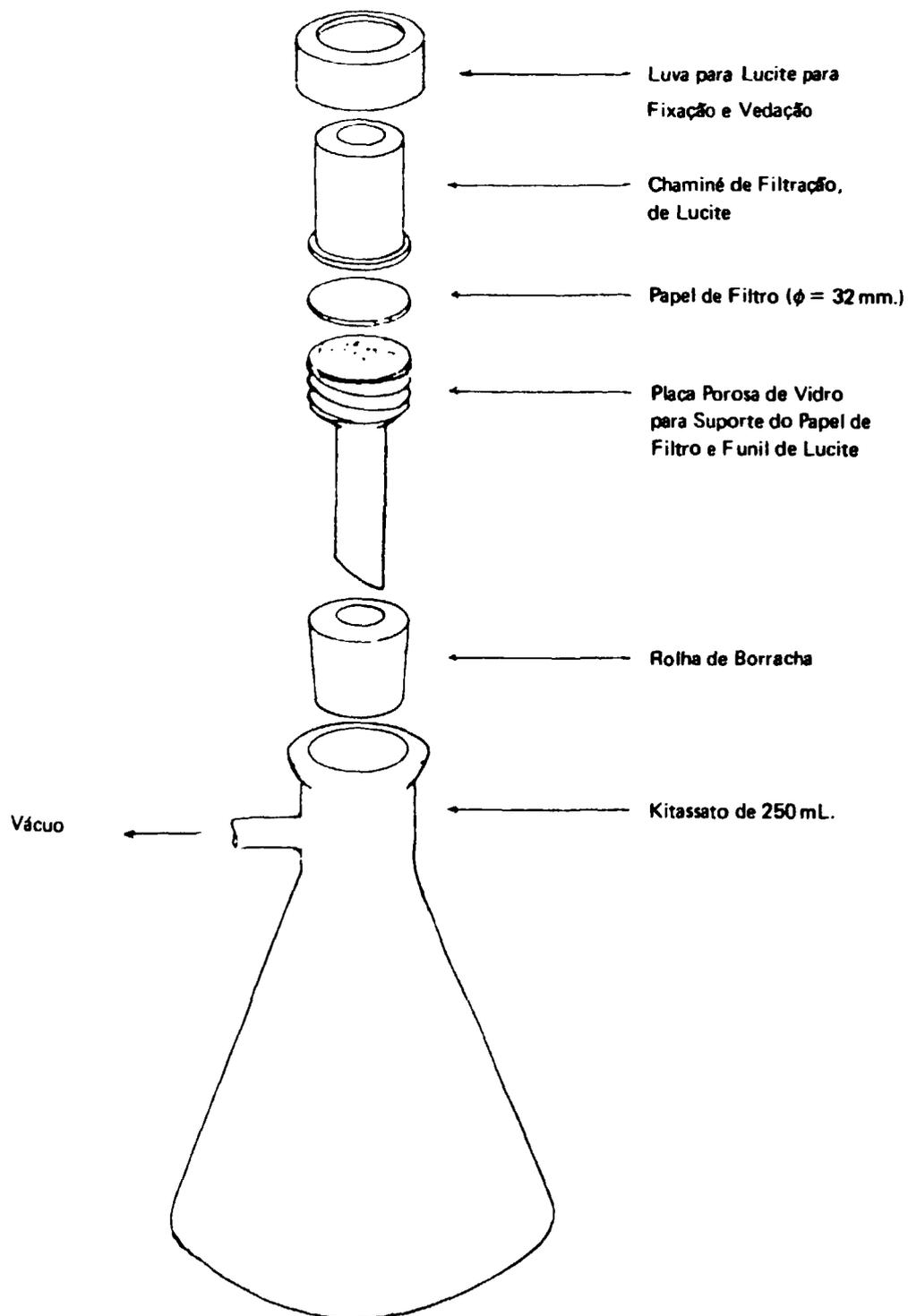


Figura 1 - Dispositivo de Filtração.

proporções inferiores a 2%, sendo que estes valores correspondem a relação $(Hf/(Zr + Hf)) \times 100$ (em termos de Hf sobre a soma de Zr + Hf).

III.1. Estudo da determinação da relação mássica Hf/Zr em amostras contendo Hf nas faixas de 2 a 70%

Estudou-se o comportamento da razão das intensidades de HfL_{β_1} e ZrK_{α} com a relação mássica Hf/Zr.

Prepararam-se amostras com cupferron, variando-se a relação mássica Hf/Zr de $2,37 \cdot 10^{-2}$ a $23,7 \cdot 10^{-2}$ e de $22,9 \cdot 10^{-2}$ a $256 \cdot 10^{-2}$, correspondendo à variação do teor de háfnio de 2,3 a 19,2% e 18,6 a 71,9% respectivamente.

Análises preliminares em diferentes condições de excitação do tubo de tungstênio (20 KV, 5 mA; 25 KV, 50 mA e 30 KV, 50 mA), permitiram estabelecer a condição de 30 KV e 50 mA para o intervalo de proporção de háfnio de 2 a 20% e 25 KV e 50 mA para o intervalo de 20 a 70%. Os resultados das análises dessas amostras estão representados nas Figuras 2 e 3. A Figura 2 mostra que a relação das intensidades de HfL_{β_1} e ZrK_{α} é uma função linear da relação mássica Hf/Zr na faixa de concentração de Hf de 2 a 20%. Pela Figura 3 observa-se que a relação das intensidades de HfL_{β_1} e ZrK_{α} é diretamente proporcional à relação mássica Hf/Zr, porém nota-se um desvio para valores de Hf/Zr acima de 158×10^{-2} , equivalendo à concentração de 60% em Hf.

III.2. Estudo da relação mássica Zr/Hf em amostras contendo Zr de 5 a 20%

Para o intervalo de concentração de Hf de 80 a 95%, que corresponde ao teor de Zr de 5 a 20% em Hf, estudou-se a relação das intensidades de ZrK_{α} / HfL_{β_1} . Prepararam-se amostras variando-se a relação mássica Zr/Hf de $5,1 \times 10^{-2}$ a $23,3 \times 10^{-2}$, correspondendo à variação de Zr de 4,8 a 18,9%.

Após análises preliminares em diferentes condições de voltagem e corrente no tubo de tungstênio, estabeleceram-se os valores de 30 KV e 50 mA para a excitação das amostras para análise.

Os resultados obtidos, representados na Figura 4 mostram que o comportamento da relação mássica Zr/Hf não é linear. Portanto, para este intervalo de concentração (Zr de 5 a 20%) é necessário traçar curvas de calibração.

III.3. Determinação direta da relação mássica Hf/Zr em concentrações de Hf inferiores a 2%

Prepararam-se amostras com cupferron, com diferentes relações mássicas de Hf/Zr. Determinaram-se as relações mássicas de Hf/Zr, a partir das intensidades das respectivas linhas analíticas, empregando-se uma amostra padrão conhecida. A composição das amostras e os resultados das análises estão na Tabela I.

Pela Tabela I verifica-se que o erro na determinação da relação mássica Hf/Zr, decorrente da estatística de contagem, diminui com o aumento das quantidades de Zr e Hf. Observa-se que a intensidade de ZrK_{α} é relativamente alta para a excitação de 30 KV e 50 mA.

Comparando-se as amostras 1 e 2 com as amostras 6 e 7, verifica-se que diminuindo-se a voltagem de excitação, há um aumento considerável no desvio da medida da relação mássica Hf/Zr, decorrente da estatística de contagem: de 8 e 6% para 20 e 40% respectivamente.

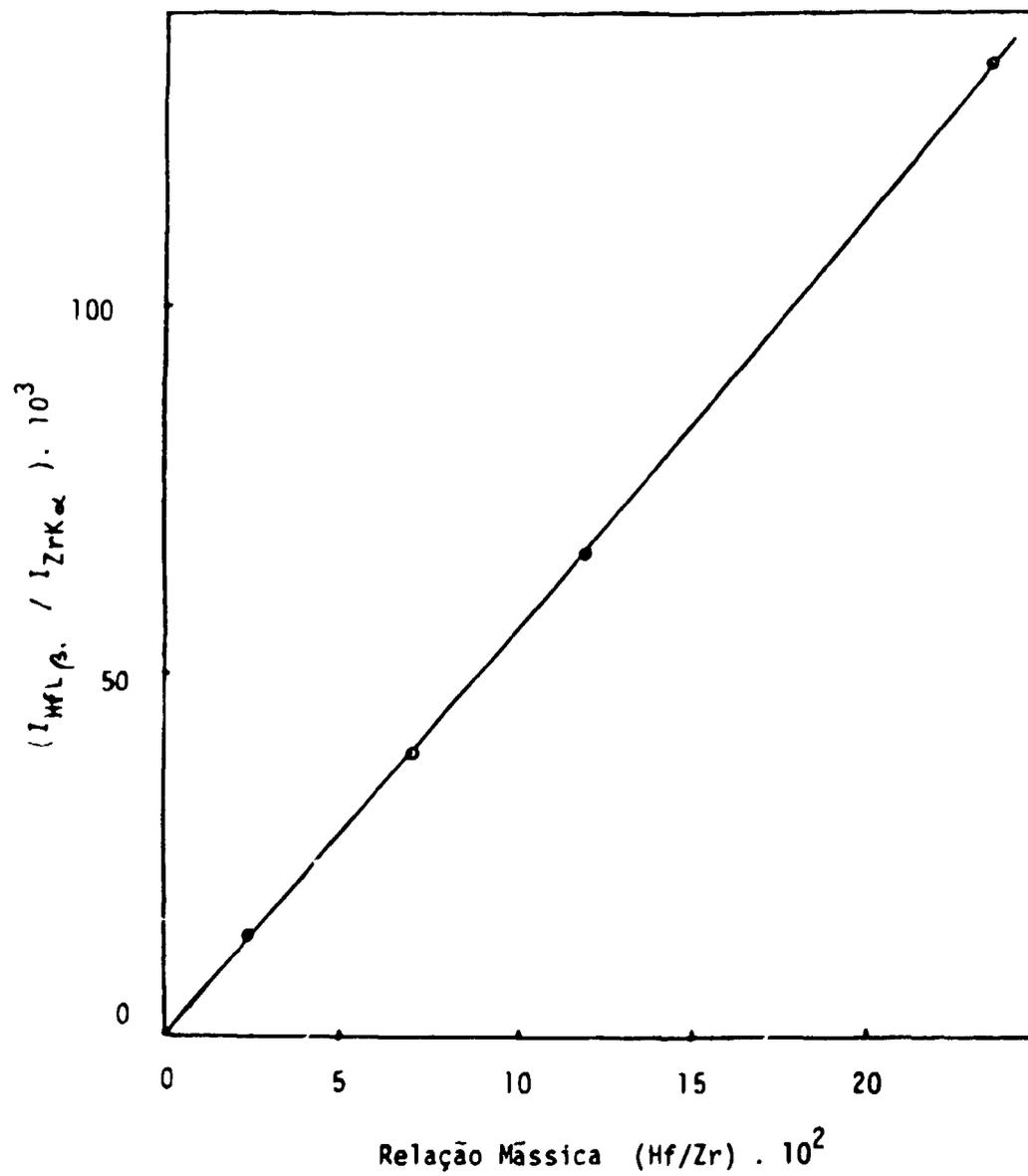


Figura 2 - Relação das Intensidades de HfL_{β_1} e ZrK_{α} em Função da Relação Mássica Hf/Zr, com Teores de Háfio de 2 a 20%.

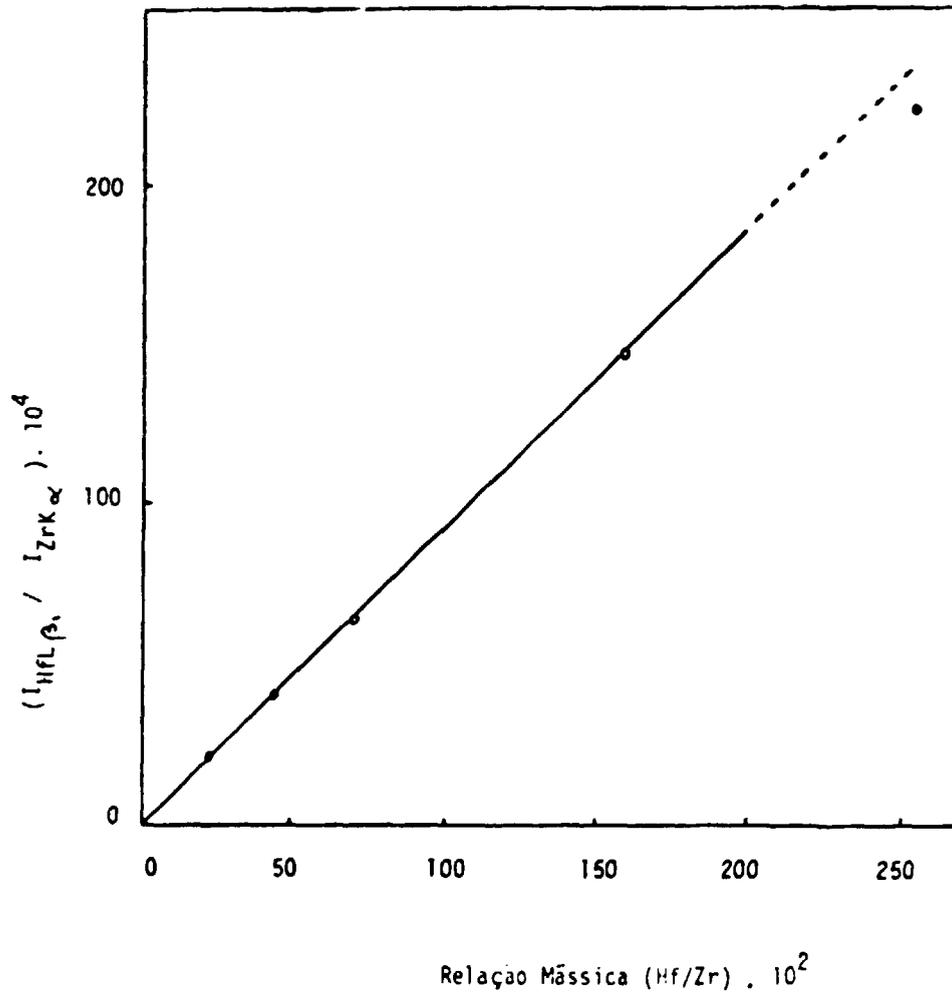


Figura 3 - Relação das Intensidades de HfL_{β_1} e ZrK_{α} em função da Relação Mássica Hf/Zr , com Teores de Hf de 20 a 70%.

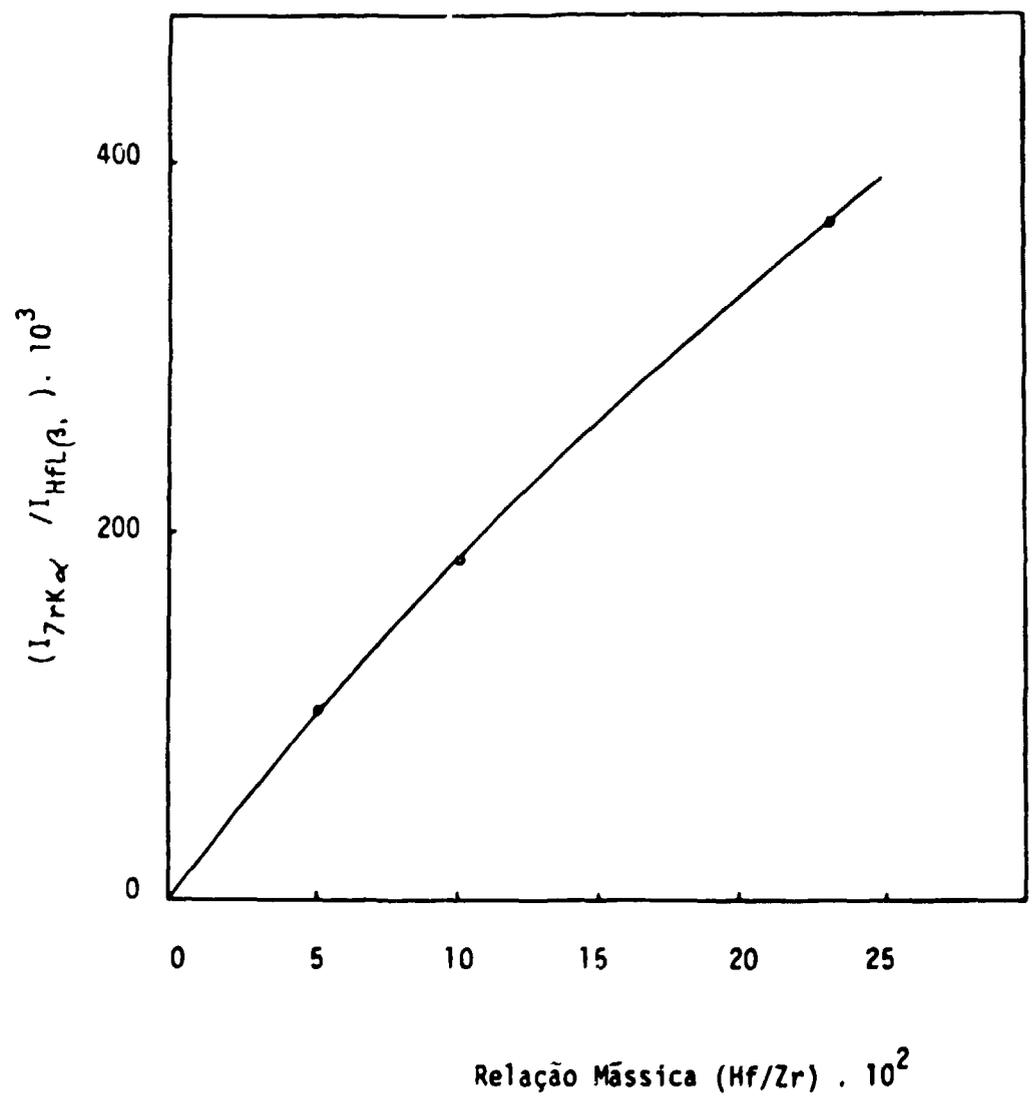


Figura 4 - Relação das Intensidades de ZrK α e HfL β , em função da Relação Mássica Zr/Hf, com Teores de Zr de 5 a 20%.

Tabela I

3

Determinação Direta da Relação Mássica Hf/Zr em Concentrações de Hf Inferiores a 2%

| EXCITAÇÃO DE 30 kV e 50 mA | Amostra | Zr (μg) (presente na amostra) | relação mássica (Hf/Zr) $\cdot 10^2$ (na amostra) | $\text{HfL}_{\beta_1} / \text{ZrK}_{\alpha}$ (10^2) | (fator do padrão)* | relação mássica (Hf/Zr) $\cdot 10^2$ | |
|----------------------------|---------|---|---|--|--------------------|---|-----------------|
| | 1 | 158 | 158 | 2,37 | $1,4 \pm 0,1$ | $1,69 \pm 0,09$ | $2,4 \pm 0,2$ |
| 2 | 4,75 | | | $2,8 \pm 0,1$ | $4,7 \pm 0,3$ | | |
| 3 | 316 | 316 | 1,19 | $0,60 \pm 0,06$ | $1,77 \pm 0,08$ | $1,1 \pm 0,1$ | |
| 4 | | | 2,37 | $1,21 \pm 0,06$ | | $2,1 \pm 0,1$ | |
| 5 | | | 4,75 | $2,50 \pm 0,03$ | | $4,4 \pm 0,2$ | |
| EXCITAÇÃO DE 20 kV e 50 mA | 6 | 158 | 2,37 | $1,0 \pm 0,2$ | $2,4 \pm 0,2$ | $2,4 \pm 0,5$ | |
| | 7 | | 4,75 | $1,9 \pm 0,2$ | | 5 ± 2 | |
| | 8 | 395 | 395 | 0,95 | $3,9 \pm 0,7$ | $0,23 \pm 0,02$ | $0,9 \pm 0,2$ |
| | 9 | | | 1,90 | $8,1 \pm 0,7$ | | $1,9 \pm 0,2$ |
| | 10 | | | 1458 | 1,29 | | $5,6 \pm 0,2$ |
| | 11 | 1944 | 1944 | 0,97 | $4,00 \pm 0,08$ | | $0,92 \pm 0,08$ |

(*) fator padrão = $(\text{Hf/Zr}) / (\text{HfL}_{\beta_1} / \text{ZrK}_{\alpha})$ na amostra padrão.

Observando-se as amostras 8 e 11, verifica-se que os erros da estatística de contagem representam 20 e 10% das respectivas relações mássicas determinadas, apesar das quantidades de zircônio e háfnio serem aumentadas de cinco vezes, da amostra 8 para a amostra 11. Portanto, o limite mínimo de determinação direta da relação mássica Hf/Zr é de 1×10^{-2} , correspondendo à proporção de Hf de 1%, com erro estatístico de 10%.

III.4. Determinação da relação mássica Hf/Zr em proporções de Hf inferiores a 2%, com enriquecimento prévio

Para a determinação de Hf em teores abaixo de 2%, fez-se enriquecimento prévio. Utilizou-se a técnica de adição de padrão, com a finalidade de verificar a recuperação do háfnio eluído da coluna de troca iônica.

Os resultados das análises da solução de zircônio contendo 1200 ppm de háfnio estão na Tabela II. Pela Tabela II, comparando-se as determinações de Hf feitas em amostras com aquelas em que se adicionaram quantidades padrões de Hf, observa-se que a recuperação deste foi total.

Tabela II

Determinação de Hf em Zr após enriquecimento por meio de troca iônica

| Amostra | Hf na amostra padrão de Zr (μg) | Hf adicionado (μg) | Hf determinado (μg) * |
|---------|--|---------------------------------|------------------------------------|
| 1 | 27 | 0 | 25 ± 3 |
| 2 | | | 26 ± 3 |
| 3 | | 18,8 | 46 ± 2 |
| 4 | | | 40 ± 2 |
| 5 | 54 | 0 | 68 ± 2 |
| 6 | | | 65 ± 2 |
| 7 | | | 62 ± 2 |
| 8 | | 18,8 | 75 ± 2 |
| 9 | | | 80 ± 2 |
| 10 | | | 65 ± 2 |

(*) o desvio das análises foi calculado por propagação de erros.

O erro relativo na determinação decresce com o aumento da quantidade de Hf na amostra, como se observa comparando-se as amostras 1 a 4 com as amostras 5 a 10, onde a quantidade da adição de padrão foi aumentada. As amostras 4 e 10 apresentaram resultados inferiores aos esperados, indicando que a eluição do Hf foi incompleta. A amostra 9 apresentou um resultado superior, o que indica uma possível contaminação ou resíduo de uma separação anterior. Portanto são necessários cuidados especiais durante a eluição e condicionamento da coluna de troca iônica.

IV – CONCLUSÕES

A determinação da relação mássica Hf/Zr pelo método da determinação direta através das intensidades fluorescentes é satisfatória para concentrações mássicas de Hf de 2 a 60%. Para concentrações de 60 a 95% é necessário traçar curvas de calibração. Para determinações de háfnio em concentrações abaixo de 2%, necessita-se de um enriquecimento prévio.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. BILLIET, J.; DAMS, R.; HOSTE, J. Mutielement thin film standards for XRF analysis. *X-ray Spectrometry*, 9(4):206-11, 1980.
2. BLUMENTAL, W. B. *The Chemical behavior of zirconium*. Princeton, N. J. Van Nostrand, 1958.
3. LUSTMAN, B. & KERZE Jr., F. *The metallurgy of zirconium*. New York, McGraw-Hill, 1955.
4. ELINSON, S. V. & PETROV, K. I. *The analytical chemistry of zirconium and hafnium*. Moscow, Izd. Nauka, 1965.
5. LUKE, C. L. X-ray determination of traces of hafnium in zirconium metal or traces of zirconium in hafnium metal after separation by ion exchange. *Anal. Chim. Acta.*, 41:453-8, 1968.
6. RICCI, E. Simultaneous determination of zirconium and hafnium in solutions by x-ray fluorescence spectrometry. *Anal. Chem.*, 52:1708-10, 1980.