

CNEN/SP

ipen Instituto de Pesquisas
Energéticas e Nucleares

APLICAÇÃO DA TÉCNICA DE FLUORESCÊNCIA DE RAIOS-X
NA DETERMINAÇÃO DE HÁFNIO EM ZIRCALOYS

Ivone Mulako Sato, Vera Lúcia Ribeiro Salvador e Antonio Roberto Lordello

IPEN - PUB -- 78.

PUBLICAÇÃO IPEN 78

SETEMBRO/1985

SÃO PAULO

ISSN 0101-3094

PUBLICAÇÃO IPEN 78

SETEMBRO/1985

**APLICAÇÃO DA TÉCNICA DE FLUORESCÊNCIA DE RAIOS-X
NA DETERMINAÇÃO DE HÁFNIO EM ZIRCALOYS**

Ivone Mulako Sato, Vera Lúcia Ribeiro Salvador e Antonio Roberto Lordello

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

ZIRCALOY

APLICAÇÃO DA TÉCNICA DE FLUORESCÊNCIA DE RAIOS-X NA DETERMINAÇÃO DE HÁFNIO EM ZIRCALOYS

Ivone Mulako Sato, Vera Lúcia Ribeiro Salvador e Antonio Roberto Lordello

RESUMO

O presente trabalho apresenta um método para a determinação de háfnio, ao nível de traços (ppm) na presença de zircônio, pela técnica de fluorescência de raios-X.

Foi adotado o método de pastilha prensada de dupla camada para a preparação das amostras.

A linha mais sensível de háfnio, HfL α de primeira ordem (0,157 nm), que é utilizada analiticamente, sofre o efeito de superposição da ordem de 67% da linha de zircônio ZrK α_1 de segunda ordem (0,079 nm).

Como o potencial de excitação do zircônio é maior que o do háfnio, foi selecionada uma condição de excitação ótima, de tal modo que a intensidade da linha de zircônio não interfira significativamente na linha analítica do háfnio.

Este método possibilita a determinação de teores de háfnio maiores que 5,0 ppm (LLMDT = 1,5 ppm) com uma precisão de até 10%.

THE DETERMINATION OF HAFNIUM IN ZIRCALOYS BY X-RAY FLUORESCENCE TECHNIQUE

ABSTRACT

The determination of hafnium at trace levels (ppm) in the presence of zirconium by x-ray fluorescence technique is presented.

The samples were prepared in the form of double-layer pellets, with boric acid as the binding material.

The most sensitive first order line of hafnium HfL α (0.157 nm), which is used analytically, has approximately 67% overlapping with second order line of zirconium ZrK α_1 (0.079 nm).

As the excitation potential of zirconium is larger than hafnium, the best condition was selected, so that the interference of zirconium intensity would not be significant in hafnium analytical line.

The method allowed the determination of hafnium above 5.0 ppm (LLD = 1.5 ppm) with an accuracy of less than 10%.

INTRODUÇÃO

Sendo as propriedades químicas do zircônio e do háfnio muito similares, a determinação de pequenos teores de háfnio em zircônio não é, em regra geral, fácil.

As ligas de zircônio, como zircaloy-2 e zircaloy-4, utilizadas para fins nucleares, não podem conter mais que 100 e 150 ppm^(1,2) de háfnio, respectivamente.

Para controlar essas especificações, diferentes técnicas são propostas: análise por ativação, espectrografia de emissão e espectrometria de raios-X. Todas oferecem, no entanto, dificuldades para a determinação de teores dessa ordem de grandeza. A análise por ativação necessita de uma separação química prévia e uma manipulação de material irradiado numa operação longa e delicada. A espectrografia de emissão, numa amostra sem separação química, não ultrapassa um limite de sensibilidade da ordem de 50 ppm. Enfim, no caso de espectrometria de raios-X, as interferências provem das linhas de segunda ordem do zircônio ($ZrK\alpha_1 = 0,079$ nm e $ZrK\beta_2 = 0,069$ nm) sobre as linhas analíticas do háfnio de primeira ordem ($HfL\alpha = 0,1574$ nm e $HfL\beta_1 = 0,1374$ nm).

BIRKS e BROOKS⁽³⁾ resolveram a linha $HfL\beta_2$ e determinaram o teor de háfnio em zircônio, com uma sensibilidade de cerca de 0,1% de háfnio em zircônio.

POLONIO⁽⁴⁾ utilizou o cristal de germânio para eliminar a radiação $K\alpha_1$ de segunda ordem do zircônio e determinou o háfnio utilizando a linha $HfL\alpha$ de primeira ordem. Esse método apresentou um limite de detecção de 150 ppm de háfnio em zircônio e o autor ainda relata que esse resultado pode ser melhorado de uma ordem de magnitude com o uso de uma corrente mais adequada para a excitação.

RAMOUS⁽⁵⁾ relata que 100 a 200 ppm de háfnio podem ser determinados com um erro de 45 ppm com uma excitação de 17,6 kV, na qual ainda não se produz a fluorescência de zircônio.

VOS⁽⁶⁾ determinou o háfnio com a linha $HfL\beta_1$ utilizando a radiação $ZrK\beta_2$ como padrão interno. Ainda, com a otimização de condições experimentais como tubo, potência, cristal analisador e tempo fixo de contagem, o autor obteve um limite de detecção de 7 ppm com uma incerteza ao redor de 4 ppm.

LUKE⁽⁷⁾ propõe um método de determinação de zircônio em ligas de háfnio e háfnio em ligas de zircônio. O metal em quantidade de traços é separado por uma coluna de troca iônica. Foram determinados teores de háfnio em zircônio de 0,004 a 2% e zircônio em háfnio de 0,002 a 2%.

RICCI⁽⁸⁾ obteve um limite de detecção de 0,4 ppm para zircônio e 1,2 ppm para o háfnio em amostras simuladas contendo 3 ppm de Hf e 70 ppm de Zr a 114 ppm de Hf e 6 ppm de Zr. Os metais foram precipitados sob a forma de hidróxidos com $Fe(OH)_3$. A intensidade do ferro foi utilizada como padrão interno e o autor obteve uma precisão de 5 a 10%.

A linha $HfL\gamma_1$ que aparece livre de interferência é cerca de 40% da intensidade da linha $HfL\alpha$, o que torna impraticável sua utilização na determinação de baixos teores de háfnio.

No presente trabalho, o háfnio foi determinado utilizando a linha $HfL\alpha$. As condições instrumentais de excitação foram cuidadosamente selecionadas de tal modo que a radiação fluorescente do zircônio fosse praticamente minimizada. Para diminuir o efeito de espalhamento foi escolhido o tubo de Mo no lugar de W, e o cristal analisador $LiF(220)$ por apresentar uma melhor separação das linhas de emissão de háfnio e zircônio do que o cristal $LiF(200)$. Foi realizada uma discriminação no analisador de pulso de maneira a eliminar tanto quanto possível a interferência da radiação de zircônio. A tensão (kV) foi escolhida com base razão da sensibilidade fluorescente (cps/concentração) entre as radiações $HfL\alpha$ de primeira ordem e $ZrK\alpha_1$ de segunda ordem; empregou-se, também uma corrente mais sensível em termos da razão da intensidade Bg/Pico da radiação $HfL\alpha$.

PARTE EXPERIMENTAL

Preparação de Amostras

Foram dissolvidos 0,2 g da amostra de zircaloy-4 em um cadinho de $Pt_{0,95} - Au_{0,05}$ com ácido fluorídrico diluído (1:5); a solução foi aquecida, evaporada até a secura e calcinada a $500^{\circ}C$. A essa massa foi adicionado ácido bórico (material aglutinante) até completar 1 g, tendo uma diluição da amostra de 5 vezes.

As amostras de referência foram preparadas com óxido de háfnio e zircônio (J. Matthey Chemicals). O zircônio foi adicionado na proporção similar a da amostra (cerca de 0,2 g), para manter a homogeneidade da matriz frente a produção da fluorescência de raios-X.

Ainda foram preparadas amostras "branco" de zircônio contendo 19,4 a 19,8% de zircônio, para a verificação do comportamento da linha $ZrK\alpha_1$ sob a linha $HfL\alpha$.

Todas as amostras foram cuidadosamente homogeneizadas num misturador Mixer-Mill durante 30 minutos e prensadas numa prensa hidráulica com uma matriz de 2 cm de diâmetro.

A primeira camada (base de pastilha) consiste de cerca de 1,5 g de ácido bórico e foi prensada a $0,4 \text{ ton. cm}^{-1}/60 \text{ s}$. A segunda camada que consiste de misturas de ácido bórico com amostra ou óxidos foi prensada a $0,8 \text{ ton. cm}^{-1}/60 \text{ s}$.

Equipamento

O espectrômetro de raios-X utilizado é da Rigaku Denki Co. Ltd., modelo semi-automático com gerador Geigerflex, e um goniômetro que fornece as posições de Bragg com $0,01^{\circ}$ de precisão. As condições de operação durante a excitação foram:

Tubo de raios-X:	Mo (2,7 kW)	
Cristal analisador:	LiF(220), $2d = 0,2848 \text{ nm}$	
Colimador:	0,15 mm	
Detetor:	Cintilação (Cristal de NaI, ativado com TI)	
Atmosfera:	Vácuo	
Tempo fixo de contagem:	800 s	
Ângulo de reflexão de Bragg:		
Linha	2θ	
	Pico	Bg
$HfL\alpha$	66,94	66,25 e 68,00
$ZrK\alpha_1$	67,07	66,25 e 68,00

Ainda foram utilizados um misturador Mixer-Mill, modelo 8000 da Spex, e uma prensa hidráulica, modelo HTP40 da H. G. Herzog, para a preparação de pastilhas prensadas.

Condições de Excitação

A tensão mínima necessária para excitar as linhas L do háfnio é de 12 kV, e para as linhas K do zircônio é de 18 kV, podendo o háfnio ser analisado com 17 kV.

O valor mínimo de excitação, no espectrômetro utilizado, é de 20 kV, dessa forma, a escolha ideal da tensão aplicada foi baseada na razão das sensibilidades fluorescentes (cps/%) entre as radiações $HfL\alpha$ e $ZrK\alpha_1$.

O valor máximo para essa razão foi obtido com 20 kV (Tabela I), onde a produção da radiação $ZrK\alpha_1$ é cerca de 10 vezes menor que a do háfnio.

Tabela I

Influência dos Parâmetros de Excitação na Sensibilidade Fluorescente
das Radiações HfL α e ZrK α_1

TENSÃO

Excitação (kV x mA)	Sensibilidade - (cps/%)		Razão S ₁ /S ₂
	HfL α (S ₁)	ZrK α_1 (S ₂)	
20 x 50	98 780	8 380	11,79
20 x 45	88 140	7 210	12,22
20 x 40	70 020	6 760	11,69
25 x 50	174 480	94 890	1,83
25 x 45	155 900	86 550	1,80
25 x 40	142 720	73 470	1,94
30 x 50	266 910	223 830	1,19
30 x 45	239 960	196 940	1,22
30 x 40	214 320	180 360	1,19
35 x 50	368 480	372 120	0,99
35 x 45	329 970	332 410	0,99
35 x 40	299 890	304 600	0,98
40 x 50	473 590	538 210	0,88
40 x 45	423 180	475 400	0,89
40 x 40	387 470	435 290	0,89
45 x 50	592 150	702 630	0,84
45 x 45	524 480	630 110	0,83
50 x 50	708 580	879 990	0,80

CORRENTE

Excitação (kV x mA)	Intensidade HfL α - (Contagens/800s)		Bg/Pico
	Pico	Bg	
20 x 45	7 944	1 950	0,2454
20 x 50	8 835	2 193	0,2482
20 x 55	9 794	2 440	0,2491
20 x 60	10 864	2 706	0,2490
20 x 65	11 673	2 850	0,2442
20 x 70	12 507	3 099	0,2478
20 x 75	13 294	3 313	0,2492

De maneira qualitativa, pode ser observado que a radiação de fundo é fortemente afetada para altas tensões, tornando-se linear a 20 kV. Ainda, a excitação com essa tensão mostra que as radiações $K\alpha_1$ e $K\alpha_2$ do zircônio não são significativamente excitadas em relação a radiação $L\alpha$ do háfnio (Figura 1).

O aumento da corrente aplicada ao tubo de raios-X faz com que a intensidade do seu espectro contínuo aumente proporcionalmente. Na escolha da corrente aplicada foi utilizado o critério da razão das intensidades Bg/Pico, uma vez que a intensidade da radiação de fundo torna-se muito significativa quando se trata de determinações em baixas concentrações. O melhor valor dessa relação (valor mínimo) foi alcançado a 65 mA (Tabela I).

Comportamento da Radiação $ZrK\alpha_1$ sob a Linha $HfL\alpha$ com a Variação do Teor de Zircônio

Foram medidas nas amostras "branco" de zircônio, as intensidades fluorescentes da radiação de zircônio na posição $K\alpha_1$ do zircônio e na posição $L\alpha$ do háfnio ($ZrK\alpha_1$ ($HfL\alpha$)).

A intensidade média do zircônio sob a linha $HfL\alpha$ (5198 ± 50 contagens/800s) apresentou uma flutuação menor que 1% (Tabela II), evidenciando que a fluorescência do zircônio encontra-se saturada, não respondendo sensivelmente com a variação do seu teor.

Com a razão das intensidades $ZrK\alpha_1(HfL\alpha) / ZrK\alpha_1$ foi determinado o grau de superposição da linha $ZrK\alpha_1$ na linha $HfL\alpha$, que é $67 \pm 2\%$ (Tabela II).

Tabela II

Sensibilidade da Radiação $ZrK\alpha_1$ com a Variação do Teor de Zircônio

Amostra "branco"	Teor Zr (%)	Intensidade -- (contagens/800s)		Grau superposição
		$ZrK\alpha_1$ ($HfL\alpha$)	$ZrK\alpha_1$	
Zr-1	19,4	5 223	7 543	0,706
Zr-2	19,5	5 128	7 700	0,666
Zr-3	19,6	5 185	7 624	0,680
Zr-4	19,7	5 188	7 915	0,655
Zr-5	19,8	5 264	7 910	0,666

Valor médio da $ZrK\alpha_1$ ($HfL\alpha$) = $5 198 \pm 50$ contagens/800s

Valor médio do grau de superposição = $0,67 \pm 0,02$

RESULTADOS E DISCUSSÃO

A curva de calibração a (Figura 2) foi obtida inter-relacionando as intensidades totais da radiação $HfL\alpha$ com o teor de háfnio, contidos nas amostras de referência.

Uma vez comprovado que a intensidade da radiação $ZrK\alpha_1$ não demonstra sensibilidade com a variação do teor de zircônio, no intervalo estudado, a intensidade obtida nas amostras "branco" ($5 198 \pm 50$ contagens/800s) foi subtraída das intensidades totais obtidas para as amostras de referência.

A curva de calibração b levantada com esses novos valores de intensidade intercepta a ordenada no ponto 258 contagens/800s, devido a existência do háfnio residual proveniente do óxido de zircônio adicionado para homogeneização da matriz.

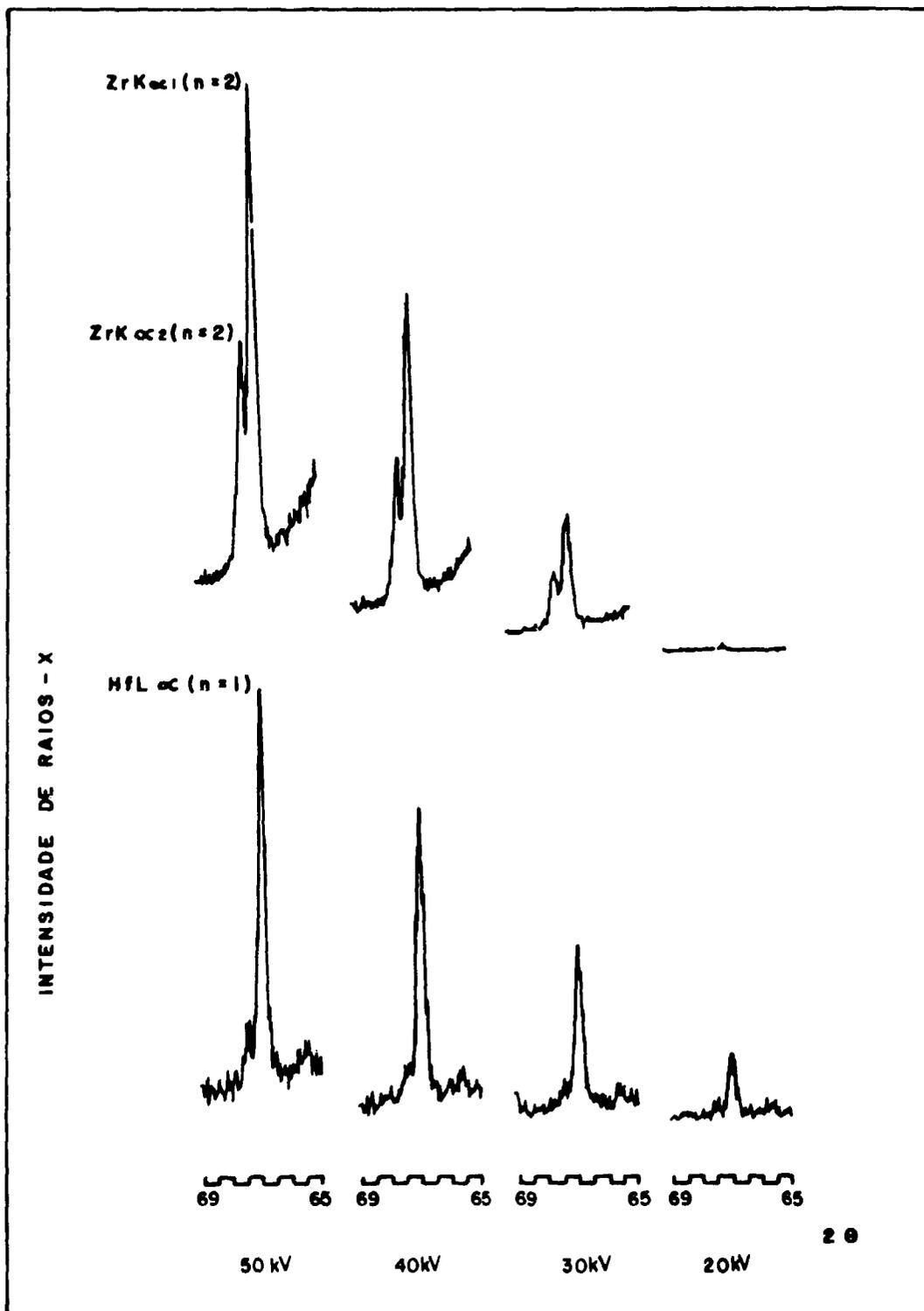


Figura 1 - Espectro das linhas $ZrK\alpha_2$ e $ZrK\alpha_1$, de segunda ordem e $HfL\alpha_1$, de primeira ordem para diferentes tensões aplicadas, mantendo-se a corrente constante em 50 mA.

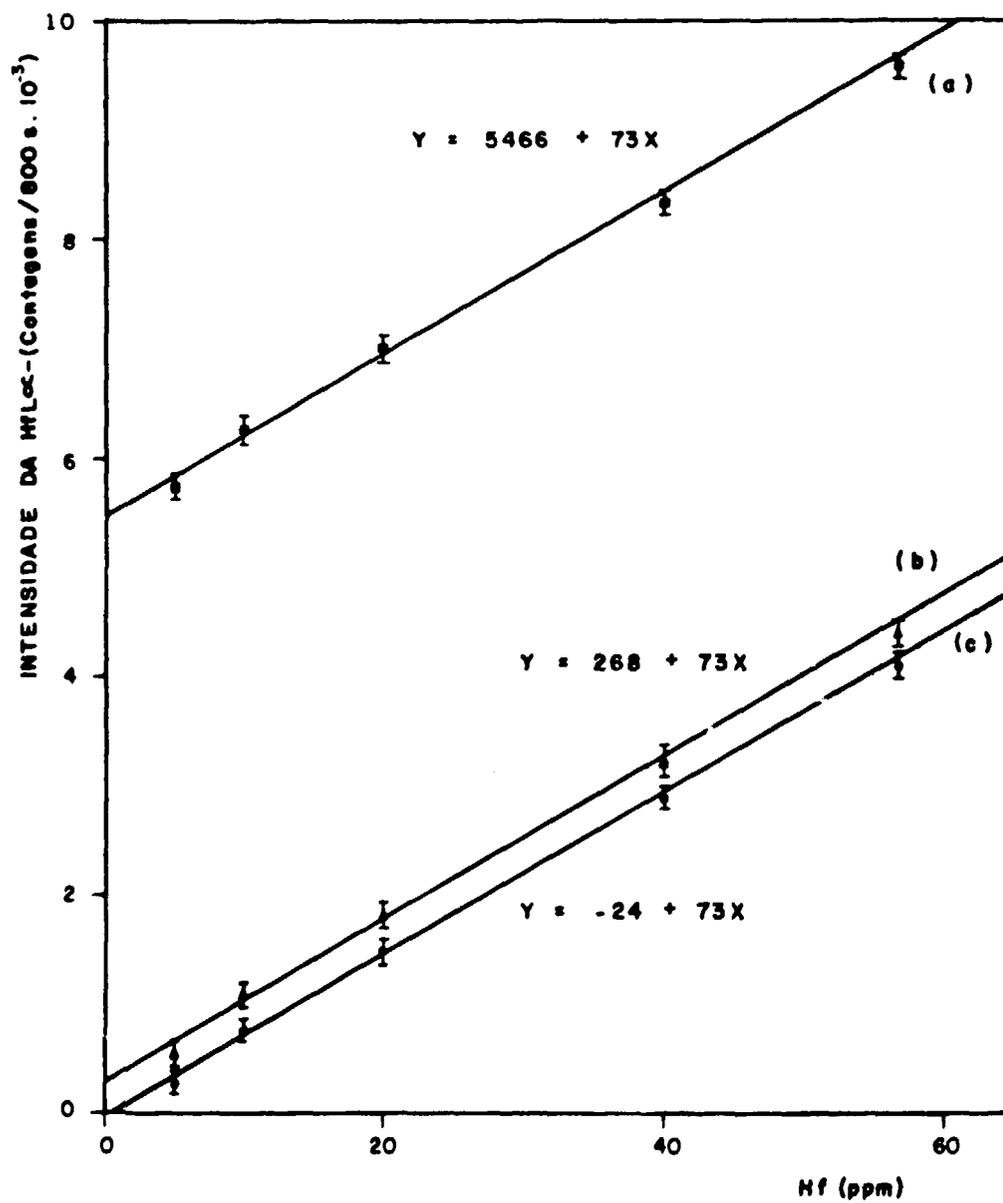


Figura 2 - Curva de calibração do háfnio.

Este óxido de zircônio tem, conforme a especificação do fabricante, uma contaminação de háfnio menor que 20 ppm, que corresponde a 4 ppm de háfnio residual para a massa utilizada (0,2g).

Subtraindo-se o valor da intensidade do háfnio residual (292 contagens/800s) da curva b obtém-se a curva c, cujo valor da intersecção (-24) é estatisticamente igual à zero para um nível de significância 0,05. Ainda, essas curvas apresentam um coeficiente de correlação de 0,993.

As intensidades referentes à radiação $Hf^{152}Lu$ total (NHf) e à radiação do zircônio (NZr) e à radiação do háfnio residual (N'Hf) encontram-se relacionadas na Tabela III.

O limite mínimo de detecção teórico (LMDT) calculado para o háfnio com base no critério 3σ é 1,5 ppm, podendo-se concluir que o limite de determinação do háfnio é 5,0 ppm.

Tabela III

Dados Obtidos para a Curva de Calibração do Háfnio

Amostra de referência	Hf adic. ppm	Intensidade – (contagens/800s)		NHf – NZr – N'Hf
		NHf	NHf – NZr	
P-1	5,0	5 746 ± 76	548 ± 91	256 ± 92
P-2	10,3	6 257 ± 79	1 069 ± 93	777 ± 94
P-3	20,0	6 999 ± 84	1 801 ± 98	1 509 ± 99
P-4	40,1	8 409 ± 92	3 211 ± 105	2 919 ± 106
P-5	56,7	9 604 ± 98	4 406 ± 110	4 114 ± 111

A incerteza na determinação de 5,0 ppm de háfnio é 1,2 ppm, correspondendo a uma precisão de 23,6%, como pode ser visto na Tabela IV. Com o aumento do teor essa precisão aumenta dentro do limite do erro estatístico, principalmente porque as contagens acumuladas melhoraram consideravelmente. As três amostras de zircaloy-4 analisadas por esse método mostraram uma precisão de até 10%.

Tabela IV

Precisão da Técnica de FRX na Determinação de Háfnio em Zircaloys

Amostra de referência	Teor de Hf – (ppm)		Precisão (%)
	Adicionado	Determinado	
P-1	5,0	3,8	-23,6
P-2	10,3	10,9	+6,9
P-3	20,0	20,9	+4,5
P-4	40,1	40,1	0,0
P-5	56,7	56,4	-0,7
Zrloy-4(1)		91 ± 7	7,7
Zrloy-4(2)		90 ± 6	6,7
Zrloy-4(3)		96 ± 6	6,3

Os métodos propostos por LUKE e RICCI requerem um tempo maior de análise por necessitarem de separação química, e a determinação de háfnio a nível de traços na presença do mesmo nível de teor de zircônio, torna-se mais simplificada, uma vez que as interferências mútuas podem ser corrigidas com o uso de um padrão interno.

O método proposto possibilita a determinação de háfnio a nível de traços (ppm) numa matriz com cerca de 20% de zircônio, sem nenhuma separação química. Pela rapidez e precisão com que a análise pode ser realizada é perfeitamente aplicável como um método de controle de qualidade para zircaloys ou ligas de zircônio.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. PARFENOV B. G.; GERASIMOV, V. V. and VENEDIKTOVA, G. I. *Corrosion zirconium and zirconium alloys*. Jerusalem, Israel Program for Scientific Translation, 1969.
2. AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIAL. Standard specification for zirconium sponge and other of virgin metal for nuclear applications. In: 1980 ANNUAL book of ASTM Standards, part 45: Nuclear Standards. p. 121-147. (ANSI/ASTM B359-73).
3. BIRKS, L. S. and BROOKS, E. J. Hafnium-zirconium and tantalum-columbium systems - Quantitative analysis by X-ray fluorescence. *Analyt. Chem.* 22(8):1017-20, 1950.
4. POLONIO, J. B. X-ray fluorescence spectrometry in the Zr-Hf system, apud BROOKES, A. and TOWSHEND, A. Studies on the analytical chemistry of hafnium and zirconium. *Analyst*, 95(1131):529-534, 1970.
5. RAMOUS, E. Determination of hafnium and zirconium by X-ray fluorescence, apud BROOKES, A. and TOWSHEND, A. Studies on the analytical chemistry of hafnium and zirconium. *Analyst*, 95(1131):529-534, 1970.
6. VOS, G. Quelques considerations sur le dosage de l'hafnium dans le zirconium et ses alliages par fluorescence x. *Anal. Chim. Acta*, 47:243-49, 1969.
7. 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.
8. RICCI, E. Simultaneous determination of zirconium and hafnium in solutions by X-ray fluorescence spectrometry. *Anal. Chim. Acta.*, 52:1708-10, 1980.