

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 supferrato⁽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

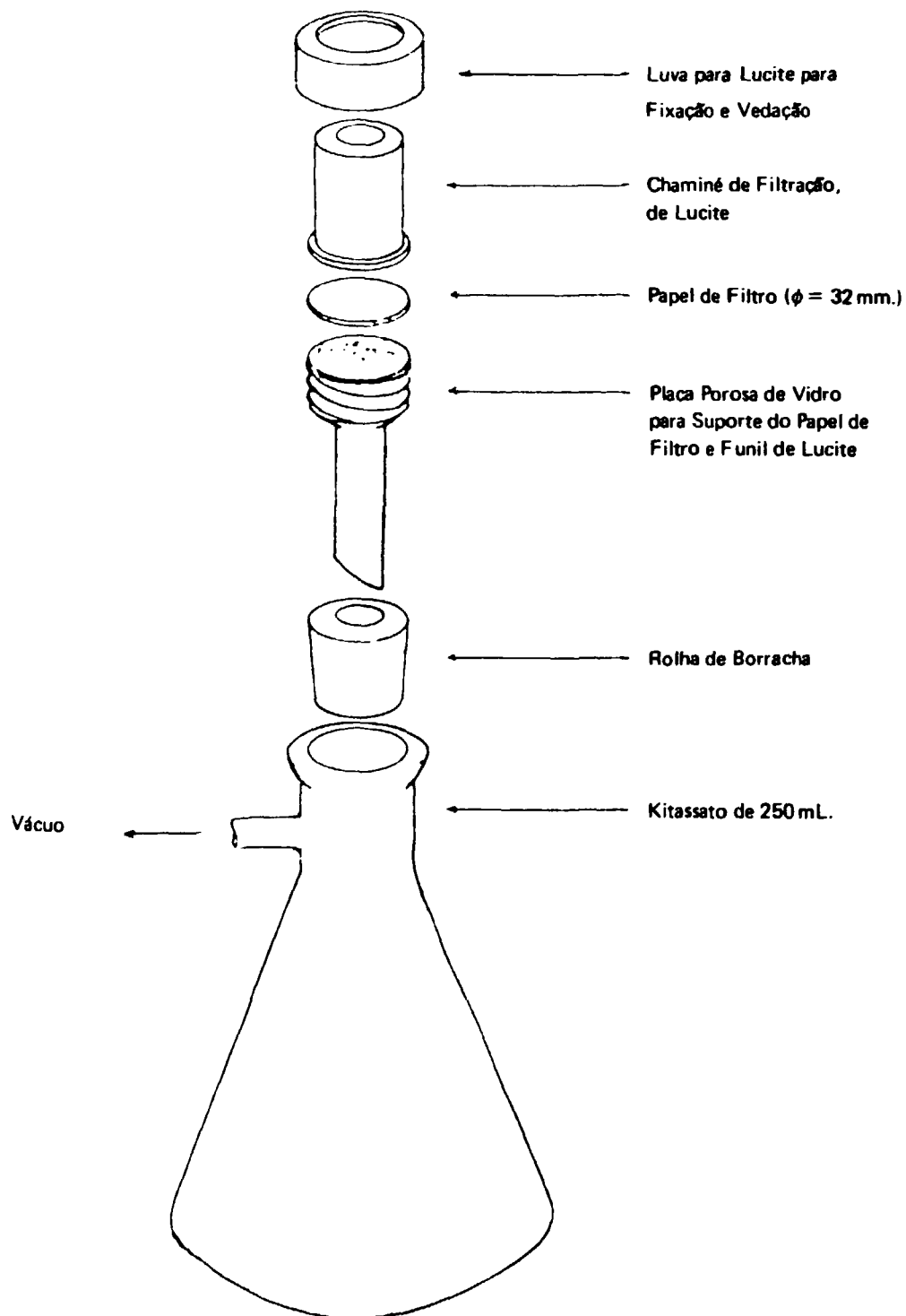


Figura 1 - Dispositivo de Filtração.

proporções inferiores a 2%, sendo que estes valores correspondem a relação $(\text{Hf}/(\text{Zr} + \text{Hf})) \times 100$ (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.

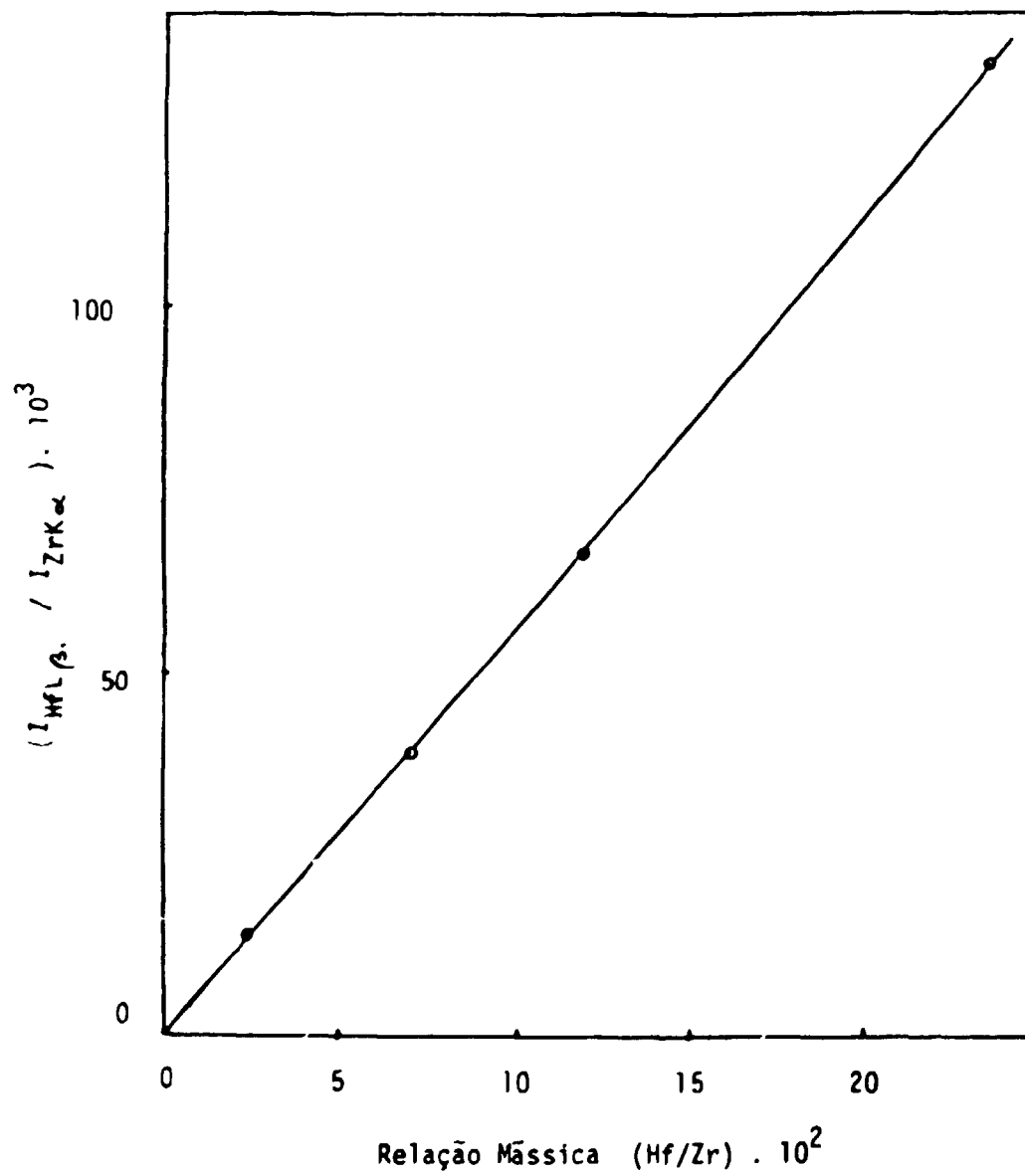


Figura 2 - Relação das Intensidades de HfL_{β_1} e ZrK_{α} em Função da Relação Mássica Hf/Zr, com Teores de Háfio de 2 a 20%.

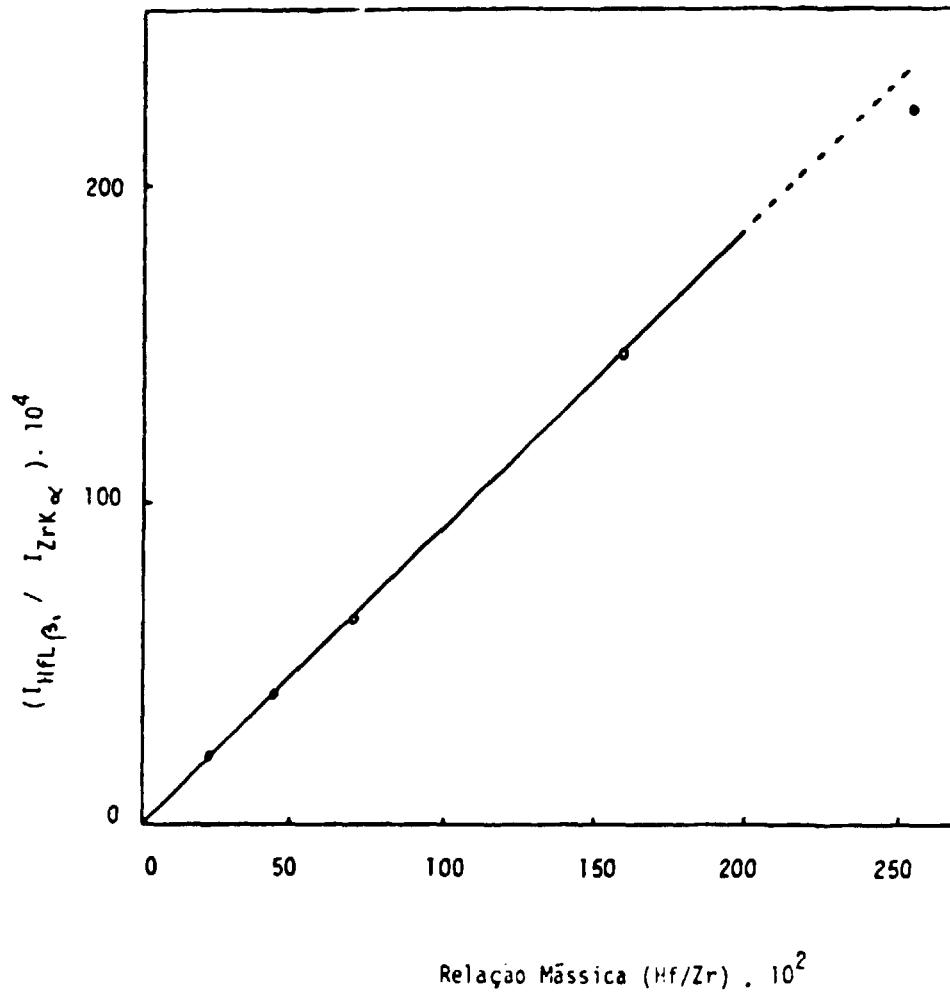


Figura 3 - Relação das Intensidades de HfL_{β_1} e ZrK_{α} em função da Relação Mássica Hf/Zr , com Teores de Hf de 20 a 70%.

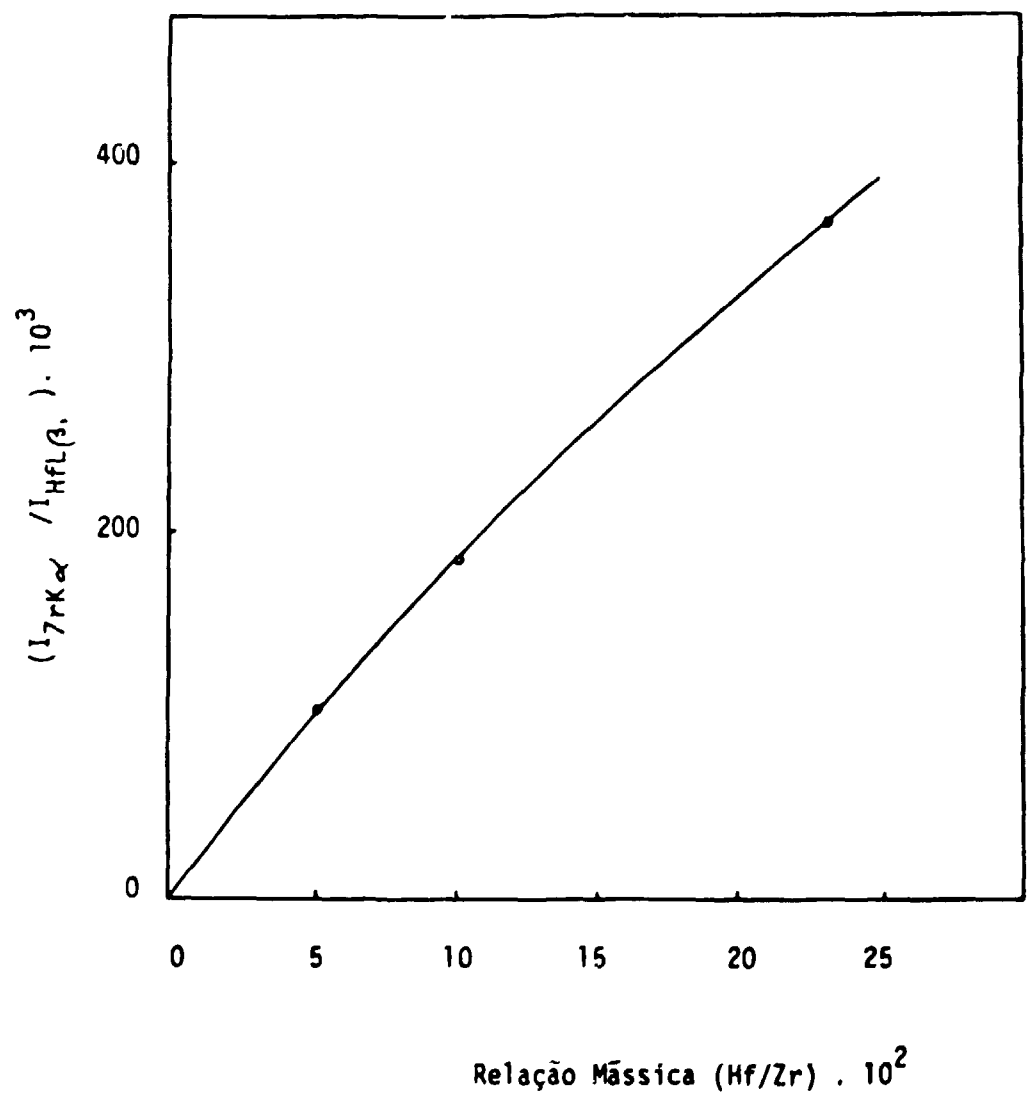


Figura 4 - Relação das Intensidades de ZrK α e HfL β , em função da Relação Mássica Zr/Hf, com Teores de Zr de 5 a 20%.

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.