

| | |
|------------------------|-------------|
| C. N. E. A. Biblioteca | |
| ARCHIVO PUBLICACIONES | |
| Nº 1 | AÑO 1982 |

ANALISIS ISOTOPICO DE LITIO
POR ESPECTROSCOPIA DE EMISION OPTICA *

D. A. Batistoni y J. H. Capaccioli

Gerencia Procesos Químicos, Comisión Nacional de Energía Atómica, Av. Libertador 8250, 1429 Buenos Aires.

SUMMARY

The application of a commercial demountable hollow-cathode lamp coupled to a spectrograph operated in a high dispersion mode for lithium isotopic analysis in the natural to enriched ${}^7\text{Li}$ range is described.

INTRODUCCION

El ${}^7\text{Li}$ se utiliza como regulador de pH en el circuito primario de reactores nucleares de potencia. La sección eficaz de absorción para neutrones térmicos del ${}^7\text{Li}$ es $\sigma = 0,037$ barn; el ${}^6\text{Li}$ tiene $\sigma_{n,\alpha} = 940$ barn, lo cual es inconveniente para la economía neutrónica en los reactores de agua pesada y por conducir a la generación de tritio en los de agua liviana.

Determinaciones de composición isotópica de mezclas ${}^6\text{Li} - {}^7\text{Li}$ por espectroscopías de emisión¹⁻⁶ y absorción⁷⁻¹¹ atómica han aprovechado principalmente el desplazamiento isotópico (15 pm) de las líneas ${}^2\text{S}_{1/2} - {}^2\text{P}_{1/2,3/2}$ (670,8 nm), que es de la misma magnitud que la separación correspondiente a la estructura fina. Los autores

* Dedicado al Profesor V. Deulofeu en su 80º aniversario.

que utilizaron la técnica de emisión emplearon lámparas de cátodo hueco de su propia fabricación¹⁻⁵ o un plasma de microondas⁶; los sistemas dispersivos utilizados fueron espectrómetros de alta resolución con detección fotográfica^{1,5} o fotoeléctrica^{2,3}, interferómetro⁴ o un dispositivo para espectroscopia derivada⁶.

En este trabajo se investigó la posibilidad de discriminar composiciones isotópicas en el intervalo de 92,6% de ⁷Li (mezcla isotópica natural) a 99,7 usando una lámpara desmontable de cátodo hueco como fuente de emisión, acoplada a un espectrógrafo en condiciones de alta dispersión.

Los resultados obtenidos demostraron que así pueden diferenciarse productos en los que la proporción de ⁷Li varía desde la que corresponde a la composición natural hasta la de ese isótopo prácticamente puro.

PARTE EXPERIMENTAL

Para generar el espectro del litio se utilizó un equipo comercial ("Mini glow" de Spectrogram Corp., EE.UU.) constituido por una lámpara desmontable, refrigerada por agua, una unidad de control de la presión del gas de relleno y una fuente de potencia que permite variar la corriente y modularla.

Se ensayaron diferentes formas para la colocación de la muestra en el cátodo de la lámpara: se probaron distintos soportes (grafito, oro, aluminio, cobre, cadmio, platino, circonio) y diferentes compuestos de litio (sulfato, carbonato, hidróxido, cloruro). Los resultados más satisfactorios se obtuvieron depositando sobre una lámina de circonio (23 x 7 mm, espesor 0,1 mm) a la que se dio forma semicilíndrica, 40 µl de solución de cloruro de litio (2%), evaporando bajo radiador infrarrojo y colocando aquella dentro de la cavidad de un cilindro hueco de grafito que hace las veces de cátodo.

Las condiciones de emisión de la lámpara se estudiaron mediante un sistema constituido por un modulador óptico, un monocromador de 25 cm de distancia focal (Metrolab), un fototubo multiplicador R 406 (Hamamatsu, respuesta S-1), un amplificador (Metrolab) y un registrador potenciométrico (LER).

Como gas de relleno se usó argón puro, con flujo continuo.

Los parámetros de operación considerados fueron: intensidad de corriente y presión del gas.

Se ensayó suministrar a la lámpara diferentes valores de intensidad de corriente continua (5 - 50 mA) o pulsada (50 Hz). La descarga más estable se obtuvo con una intensidad pulsada media de 20 mA, superpuesta a una continua de base de 7 mA.

La intensidad emitida varía con la presión: para las condiciones anteriores, por ejemplo, se obtiene la relación indicada por la curva de la fig. 1.

Una intensidad alta (pero aún reproducible) es importante para no tener que recurrir a tiempos de exposición inconvenientemente largos; se eligió

$P = 5$ torr (667 Pa).

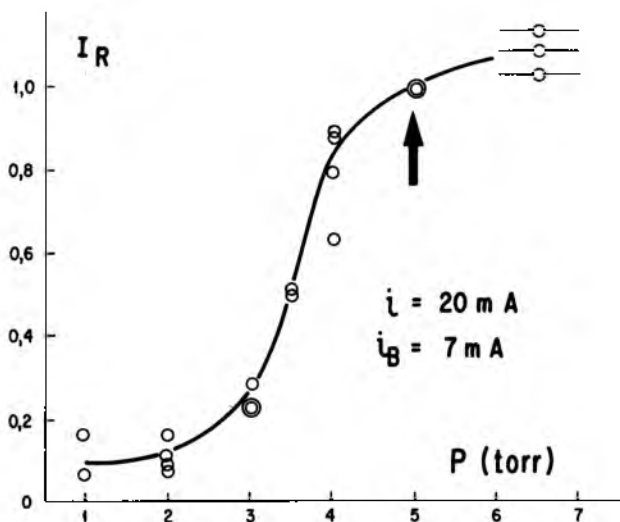


Fig. 1
Variación de la intensidad relativa emitida con la presión del gas de relleno

Para obtener los espectros con dispersión (y resolución) altas, la lámpara se acopló a un espectrógrafo mediante una lente ($f = 55$ mm) para transferir la imagen de la descarga catódica a la región de la separación interelectródica normal del equipo.

Se utilizó un espectrógrafo de red de difracción, montaje Ebert - Fastie, de 3,4 m de distancia focal (Jarrell-Ash). Una de sus redes, de 1180 líneas. mm^{-1} , está tallada con ángulos tales que en el primer orden se obtiene la máxima luminosidad para 400 nm; para las facetas opuestas (lado "unblazed") y en el segundo orden, se estimó que la longitud de onda de máxima luminosidad es de 700 nm. Para estas condiciones se comprobó, mediante lámparas con cátodo de ${}^6\text{Li}$ y ${}^7\text{Li}$ (Jarrell-Ash), que es posible obtener espectrogramas en los que aparecen los respectivos dobletes resueltos, con exposiciones adecuadas (emulsión I N); el poder de resolución teórico resulta del orden de 360 000 (requerido 44 720), la dispersión lineal recíproca calculada es $76 \text{ pm} \cdot \text{mm}^{-1}$ y la observada $77 \text{ pm} \cdot \text{mm}^{-1}$.

De acuerdo con estimaciones¹² del ancho de ranura óptimo, se usó una ranura fija de 25 μm .

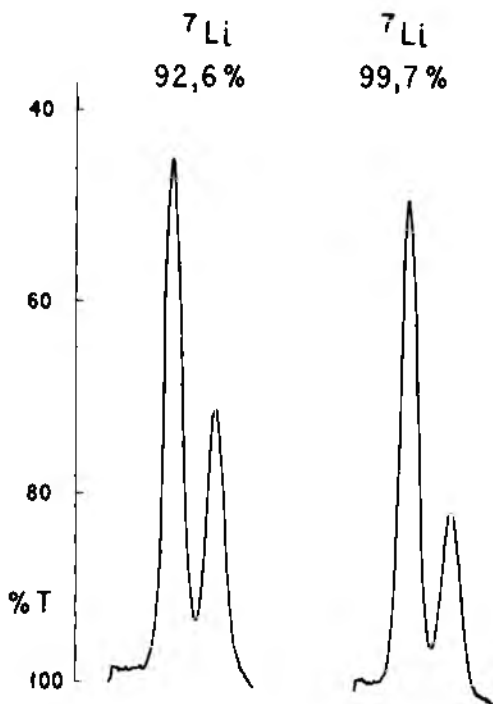
Las transmitancias de las líneas registradas en los espectrogramas se midieron con un microfotómetro registrador (Jarrell-Ash). Un ejemplo de las trazas obtenidas se ilustra en la fig. 2.

La calibración de las emulsiones fotográficas se realizó con la línea Ne 671,704 de una lámpara sellada y un filtro de escalones. Los valores de exposiciones relativas se calcularon mediante la transformada de Kaiser.

Se prepararon patrones por mezcla de los volúmenes apropiados de soluciones de los cloruros de litio natural y enriquecido (99,7% ${}^7\text{Li}$). Para cada uno se realizaron varias exposiciones de 30 s cada uno y se calcularon los cocientes promedio de los valores de las exposiciones relativas de las líneas ${}^2\text{S}_{1/2} - {}^2\text{P}_{3/2}$

Fig. 2

Trazas microfotométricas para distintas relaciones isotópicas



(de ${}^7\text{Li}$) y suma de ${}^2\text{S}_{1/2} - {}^2\text{P}_{1/2}$ (de ${}^7\text{Li}$) y de ${}^2\text{S}_{1/2} - {}^2\text{P}_{3/2}$ (de ${}^6\text{Li}$).

La curva analítica resultó lineal ($r = 0,992$ para $N = 4$) en el intervalo de 92,6 a 99,7% de ${}^7\text{Li}$ ensayado, con un ancho relativo porcentual del intervalo de confianza (probabilidad 95%) de 1,6% para la concentración media.

BIBLIOGRAFIA

- 1 G. L. Stukenbroeker, D. D. Smith, G. K. Werner y J. R. McNally, Jr., J. Opt. Soc. Am., **42**, 383 (1952).
- 2 J. K. Brody, M. Fred y F. S. Tomkins, Spectrochim. Acta, **6**, 383 (1954).
- 3 G. K. Werner, D. D. Smith, S. J. Ovenshine, O. B. Rudolph y J. R. McNally, Jr., J. Opt. Soc. Am., **45**, 202 (1955).
- 4 J. Artaud, J. Blaise y S. Gerstenkorn, Spectrochim. Acta, **10**, 110 (1957).
- 5 F. F. Gavrilov, Optics and Spectroscopy, **7**, 185 (1959).
- 6 F. E. Lichte y R. K. Skogerboe, Appl. Spectrosc., **28**, 354 (1974).
- 7 A. N. Zaidel' y E. P. Korennoi, Optics and Spectroscopy, **10**, 299 (1961).

- 8 D. C. Manning y W. Slavin, At. Absorption Newslett., 8, 39 (1962).
- 9 J. A. Wheat, Appl. Spectrosc., 25, 328 (1971).
- 10 H. S. Rade, At. Absorption Newslett., 13, 81 (1974).
- 11 J. F. Chapman y L. S. Dale, Anal. Chim. Acta., 87, 91 (1976).
- 12 N. H. Nachtrieb, "Principles and Practice of Spectrochemical Analysis", McGraw-Hill Book Co., Inc., New York, 1950; H. V. Faust, en "Analytical Emission Spectroscopy", E. L. Grove (editor), Parte 1, Volumen 1, Marcel Dekker, Inc., New York, 1971.

Recibido: Noviembre 1981.

