

CNEA 486

Microcantidades de hafnio en circonio en filmes delgados por fluorescencia de Rayos X

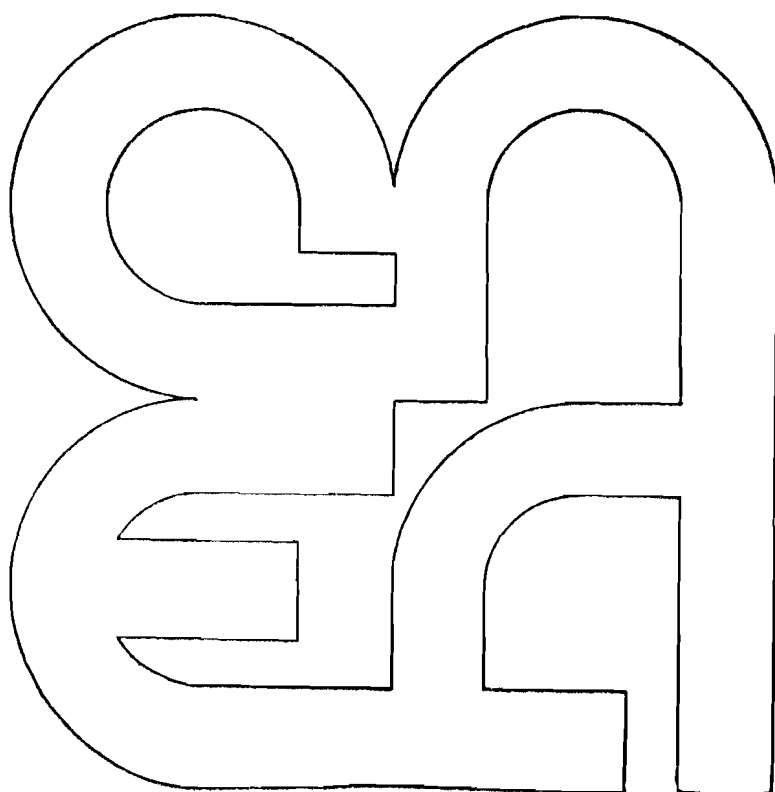
D. Vigoua de Leyt
A. F. Caridi
J. Deibe

Comisión
Nacional
de Energía
Atómica

INFORME

República Argentina

Buenos Aires, 1988



INIS CLASSIFICATION AND KEYWORDS

B11.00

HAFNIUM
ZIRCONIUM
THIN FILMS
X-RAY FLUORESCENCE ANALYSIS
QUANTITATIVE CHEMICAL ANALYSIS
PRECIPITATION
TRACE AMOUNTS

MICROCANTIDADES DE HAFNIO EN CIRCONIO EN FILMES DELGADOS
POR FLUORESCENCIA DE RAYOS X

Dora Vigoda de Leyt*; A.F. Caridi* y Jorge Deibe*

Trabajo presentado en Marzo 1986

RESUMEN

Debido a la importancia del Zr y del Hf en la industria nuclear se hace cada vez más necesario el desarrollo de métodos precisos para la determinación de vestigios de Hf en Zr.

Se desarrolló un método de precipitación en medio amoniacal, obteniéndose un filme delgado en el que se eliminan o minimizan los efectos de matriz.

El ámbito de concentración estudiado fue de 5 a 70 microgramos de Hf en presencia de 5 miligramos de Zr. Las radiaciones Hf $L\alpha$ y Hf $L\beta$ se excitan con un tubo con ánodo de tungsteno 17 kV - 25 mA y 50 kV - 25 mA respectivamente utilizando la dispersión del tubo como estándar interno.

Se siguió el criterio de Bartlett para el análisis de la regresión. El límite de determinación se fijó en $5 \pm 4 \mu\text{g}$ Hf para un nivel de confianza de 95%.

ABSTRACT

*X-Ray fluorescence of microquantities of hafnium in zirconium
by precipitation as thin film*

The importance of Zr and Hf in the nuclear industry represents an increasing need for the development of reliable chemical methods to determine Hf traces in Zr matrix.

A precipitation method in ammoniacal medium was developed. A thin film is obtained where matrix effects are absent or minimized.

Hf in the range of 5-70 μg in a 5mg Zr matrix was studied.

Fluorescence Hf $L\alpha$ and Hf $L\beta$ X-rays are excited by a W-anode tube (17kV - 25mA) and (50kV - 25mA). Radiation scattered by the tube was used as internal standard.

Bartlett criterion was used for the regression analysis. Determination limit was fixed in $5 \pm 4 \mu\text{g}$ Hf at a 95% probability.

INTRODUCCION

La utilización de circonio y sus aleaciones como material constituyente de las vainas de elementos combustibles en reactores nucleares, exige el cumplimiento de normas internacionales de control de calidad en lo referente a su contenido en impurezas.

Tales normas responden ya sea a la necesidad de disminuir al mínimo tolerable la presencia de elementos interferentes por su alto valor de captura neutrónica, que disminuye el rendimiento del reactor, o bien por su influencia en la corrosión de los materiales involucrados.

En lo que se refiere al contenido de hafnio, si bien las normas toleran hasta 100 ppm, el hecho de que en la naturaleza este elemento siempre está con el circonio (en concentración ~ 2,5%) impone su separación en los procesos de obtención de circonio para usos nucleares.

Su determinación a nivel de vestigios en química analítica no es fácil ya que debido a la semejanza de sus radios iónicos, se comportan químicamente en forma similar. Las técnicas más apropiadas son la activación neutrónica, la espectrografía de emisión molecular y la de plasma generado por acoplamiento inductivo de radiofrecuencia.

En la técnica de fluorescencia de rayos X no hay problemas si se utiliza el sistema dispersivo en energías puesto que pueden identificarse el circonio y el hafnio por las diferencias existentes entre las energías de emisión de las líneas K del circonio y L del Hafnio.

Pero no sucede lo mismo con un sistema dispersivo en longitudes de onda porque la serie L del hafnio sufre la interferencia por superposición por difracción en el cristal, de las emisiones Zr K α y Zr K β de 2º orden.

En este caso la utilización de un cristal de difracción de germanio elimina los segundos órdenes pero su intensidad de reflexión es demasiado débil.

El objetivo del presente trabajo fue el estudio y desarrollo de un método que permita la determinación en forma precisa de microgramos de hafnio en presencia de miligramos de circonio.

Se seleccionó una técnica de precipitación en filme delgado cuya ventaja principal es la de disminuir o eliminar los efectos de absorción y reforzamiento de la matriz. (Ricci, 1980).

2. METODOS Y MATERIALES

2.1. Desarrollo Experimental

Se toman varias alícuotas de 5 mg de Zr en vasos de precipitados y a cada uno se le adiciona una cantidad de Hf entre 5 μ g y 70 μ g. Se agregan luego 10 gotas de H₂SO₄ concentrado y se procede a la despolimerización mediante calentamiento a humos sulfúricos.

Previo enfriamiento de la mezcla a temperatura ambiente, se adiciona aproximadamente 30ml de agua entre 60 - 80°C y 5ml sol. acuosa conc. de NH₃ gota a gota. Se mantiene el calentamiento en plancha a una temperatura que no supere los 80°C en la solución.

Se filtra inmediatamente por embudo Millipore utilizando membranas Millipore de 5 μ m y 25mm de diámetro. Se lava el precipitado con pequeños volúmenes de agua amoniacal caliente. La membrana conteniendo el precipitado se acondiciona entre dos trozos de mylar sobre el portamuestras adecuado al instrumental usado. Se miden a continuación las intensidades de fluorescencia. El espesor del filme obtenido en todos los casos fue de aproximadamente 1 mg.cm⁻².

Las muestras desconocidas se tratan en forma análoga sin el agregado de Hf.

2.2. Instrumental

El equipo utilizado es un Philips PW 1540 con ánodo de W, operado a 17 kV - 25 mA y 50 kV - 25 mA; detector de centelleo, discriminación de altura de impulsos, en vacío y con rotación de las muestras. Cristal de difracción LiF [220]. El tiempo de medición sobre pico de Hf se estableció en 240 seg.

3. TEORIA Y DISCUSION

Si se excita con un haz policromático un número pequeño de átomos depositados en forma de filme delgado sobre un sustrato transparente a los rayos X, no se producirá una atenuación sensible del haz y ningún fotón emitido será absorbido por otro átomo. Bajo estas condiciones la intensidad de las líneas características será proporcional al número de átomos y al espesor del filme.

De acuerdo a Liebhafsky (1972), la expresión de la intensidad de fluorescencia para un cierto espesor d está dada por:

$$I_d = \int_{x=0}^{x=d} K a_1 I_0 e^{-(a_1 + a_2)x} dx$$

siendo:

- $a_1 = \text{cosec } \theta_1 \mu_1 \rho$
- $a_2 = \text{cosec } \theta_2 \mu_2 \rho$
- $a = \text{cosec } a_1 + a_2$
- $\theta_1 = \text{ángulo de incidencia del haz primario}$
- $\theta_2 = \text{ángulo de salida del secundario}$
- $\rho \mu = \text{coeficiente de absorción lineal del espécimen}$
- $I_0 = \text{intensidad del haz primario}$
- $K = \text{fracción efectiva del haz primario}$

$$I_d = \frac{K a_1 I_0 (1 - e^{-ad})}{a} \quad /1/$$

para espesor infinito ($d = \infty$)

$$I_\infty = \frac{K a_1 I_0}{a} \quad /2/$$

dividiendo /1/ por /2/ se obtiene

$$\frac{I_d}{I_\infty} = (1 - e^{-ad}) \quad /3/$$

y considerando logaritmos

$$\log \left(1 - \frac{I_d}{I_\infty} \right) = -0,4343 a d = \text{constante} \quad /4/$$

Del análisis del término exponencial de /1/ surgen tres regiones de interés que se visualizan en la Figura 1.

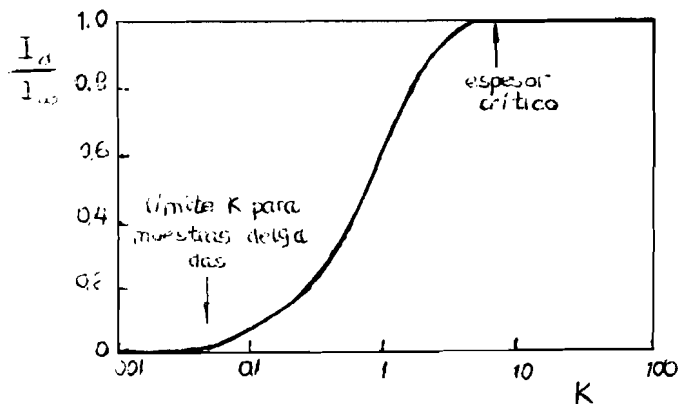


Figura 1 Relación de intensidades I_d/I_∞ como función de $K = \rho \mu$

La región lineal, donde el espesor se aproxima a cero, es recomendable para las determinaciones de densidad de superficie y composición siendo relevante en este último caso por estar ausente los efectos interelementos.

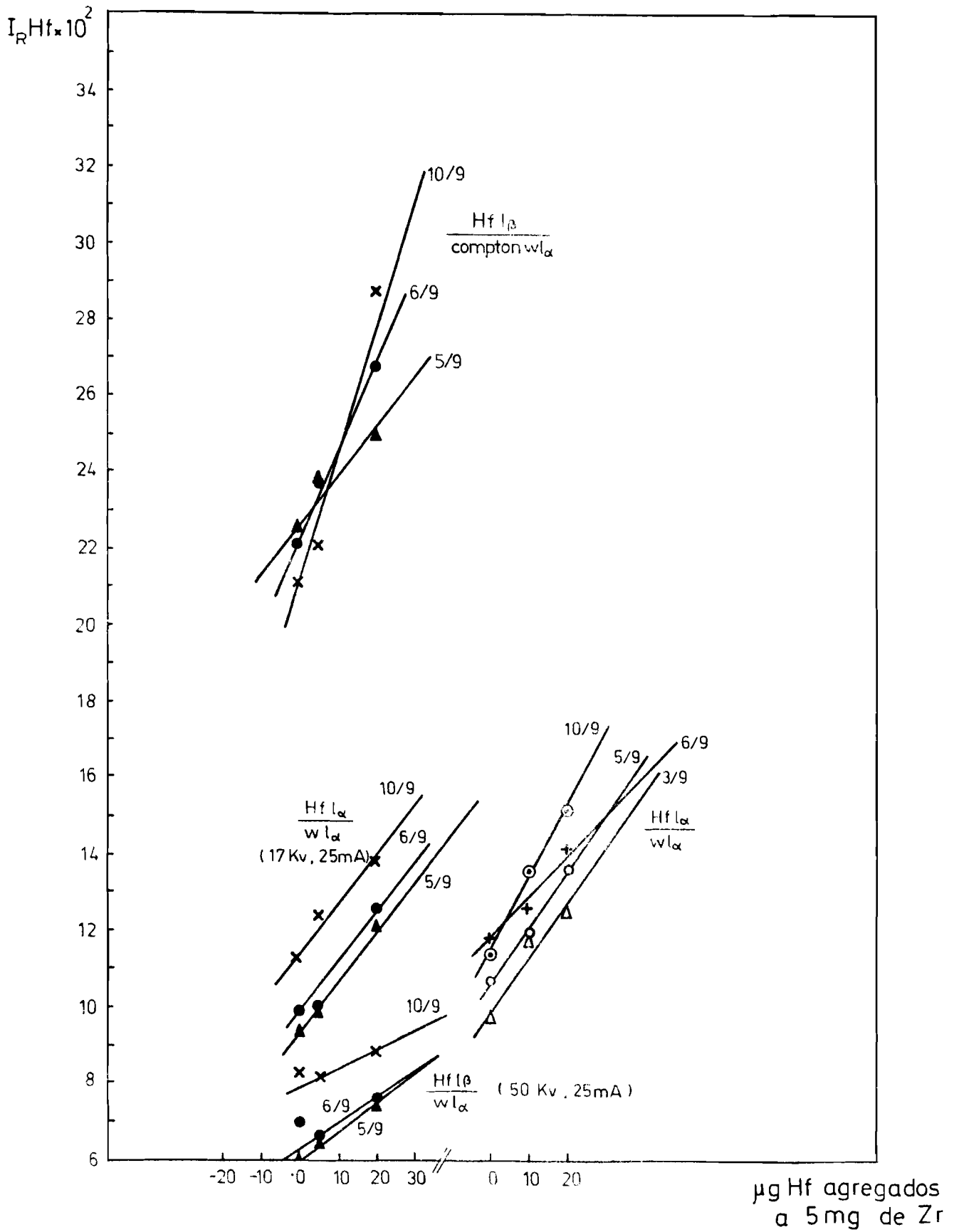


Figura 2 Envejecimiento de los precipitados

En base a esta importante ventaja se adoptó en el presente trabajo la técnica de capa delgada.

Se encontró experimentalmente que si bien existía una relación funcional lineal entre los valores de intensidad neta y la concentración de Hf, la curva presentaba algunas anomalías para las concentraciones más bajas estudiadas (Figura 2). Esto podría explicarse teniendo en cuenta alguna de las características químicas de los precipitados de hidróxido de circonio tal como el proceso de "envejecimiento" que sufren por el cual modifican su composición química a través del tiempo. El precipitado recién formado presenta el aspecto de un gel homogéneamente distribuido. Con el transcurso del tiempo y por efectos de la irradiación comienza a resquebrajarse y se modifica la intensidad de fluorescencia para el Hf.

Para compensar las variaciones registradas a causa de este fenómeno se optó por:

- a) Medir los precipitados inmediatamente después de su preparación.
- b) Recurrir al método del patrón interno utilizando como tal la dispersión coherente del tubo de W.

La selección del patrón interno apropiado surgió del análisis de la distribución espectral de los cantos de absorción y líneas de emisión para el Zr, Hf y W mostrada en la Figura 3.

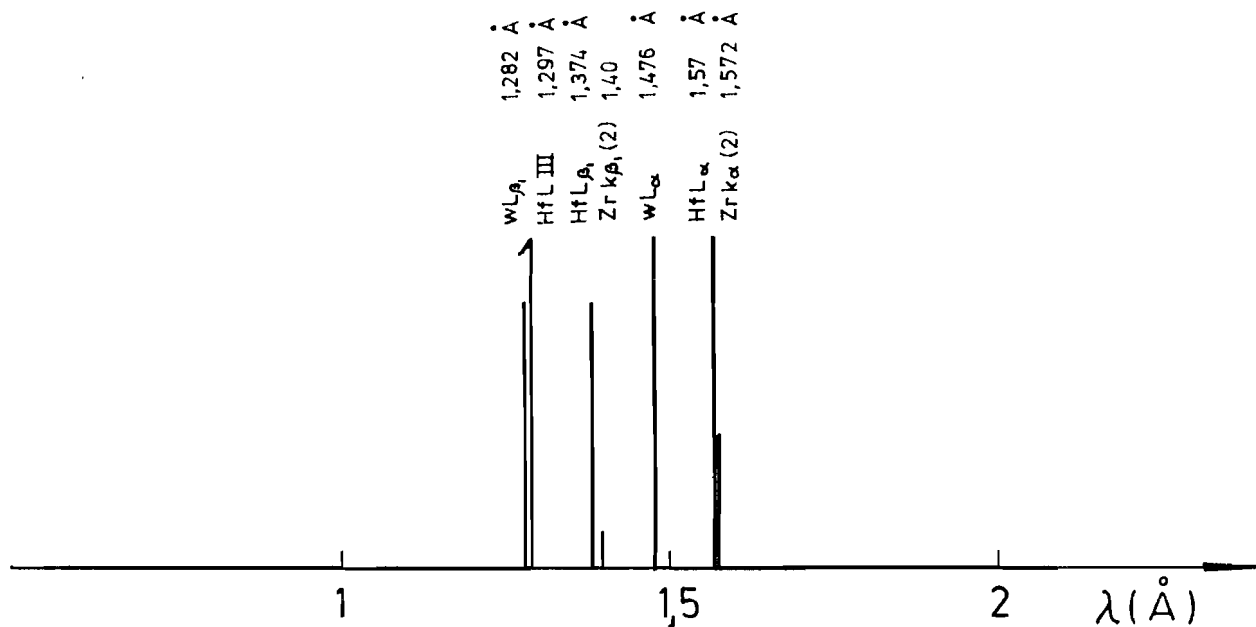


Figura 3 Distribución espectral para Hf, W, Zr.

En dicho esquema puede observarse la superposición de las líneas K de segundo orden del Zr sobre las líneas L del Hf.

A causa de esto, se seleccionó un voltaje de excitación suficiente como para excitar el nivel Hf LIII pero que no tuviera influencia sobre el Zr K. Se fijó dicho voltaje en 17 kV. Se compararon los resultados con los obtenidos a partir de un voltaje de excitación de 50 kV con el que es posible la medición de ambos. Dado que con este último voltaje se observó claramente la dispersión Compton del tubo se hicieron medidas de intensidad de Hf relativas a dicha dispersión Compton y se compararon los resultados con los obtenidos al utilizar la dispersión coherente del tubo como estándar interno.

Las condiciones de excitación estudiadas pueden resumirse así:

- 1) $I_{HfL_{\alpha}} / I_{WL_{\alpha}}$ (17kV - 25mA)
- 2) $I_{HfLB_1} / I_{WL_{\beta}}$ (50kV - 25mA)
- 3) $I_{HfLB_1} / I_{WL_{\alpha}}$ incoherente (50kV - 25 mA)

4. RESULTADOS Y CONCLUSIONES

De acuerdo a lo expresado anteriormente, por tratarse de filmes delgados, debería esperarse una repuesta lineal entre la concentración de Hf y su intensidad de fluorescencia. Ello implicaría, entre otras consideraciones, que es correcta la elección de la dispersión del tubo como patrón interno y que el Hf precipita homogéneamente con el Zr en forma proporcional a su concentración.

La verificación de la hipótesis de linealidad se llevó a cabo mediante el análisis de regresión, (Lopatkin, 1973); (Davies, 1966), que exige que para todos los valores de concentración se cumpla que las dispersiones de reproducibilidad dadas por la fórmula:

$$s^2 (y_i) = \frac{1}{n_i - 1} \sum_{v=1}^{n_i} (y_{i v} - \bar{Y}_i)^2 \quad /5/$$

sean magnitudes homogéneas

siendo:

n_i = número de ordenadas medidas de la función en el i -ésimo punto del argumento (concentración)

v = subíndice que diferencia las mediciones individuales de las ordenadas en cada i -ésimo punto del argumento.

($v = 1, 2, \dots, n_i$)

Y_i = valor medido de la ordenada de la función

\bar{Y}_i = media aritmética de las ordenadas medidas de la función en el i -ésimo punto del argumento

La estimación de la hipótesis se hizo en base a todos los valores experimentales, según el criterio de Bartlett (Lopatkin, 1973).

El parámetro B de Bartlett dado por:

$$B = \frac{2.30259}{C} (F \log S^2 (1) - \bar{Z} \sum F_i \log S^2 (y_i))$$

donde:

F = grados de libertad

$$C = 1 + \frac{1}{3 (K - 1)} \left(\sum \frac{1}{F_i} - \frac{1}{F} \right)$$

obedece a la distribución χ^2 .

El criterio establece la comparación de la magnitud B experimental con el valor tabulado de χ^2 . Si éste es mayor que B se acepta la hipótesis para el nivel de confianza fijado.

El valor experimental para B resultó menor que el de χ^2 para 95% de confianza con lo cual se verificó la hipótesis de homogeneidad.

Fue posible entonces realizar el análisis de regresión de la variable dependiente I_x sobre la variable independiente C_i considerada con error despreciable.

En la figura 4 se observan las curvas de calibración obtenidas para los tres sistemas de mediciones.

Algunos resultados y estimaciones estadísticas obtenidos se resumen en la Tabla 1.

Se compararon algunos valores extremos de la curva de calibración experimental con los obtenidos por la técnica de activación neutrónica y con el método de fluorescencia por rayos X para líquidos (Leyt, Colángelo, 1984).

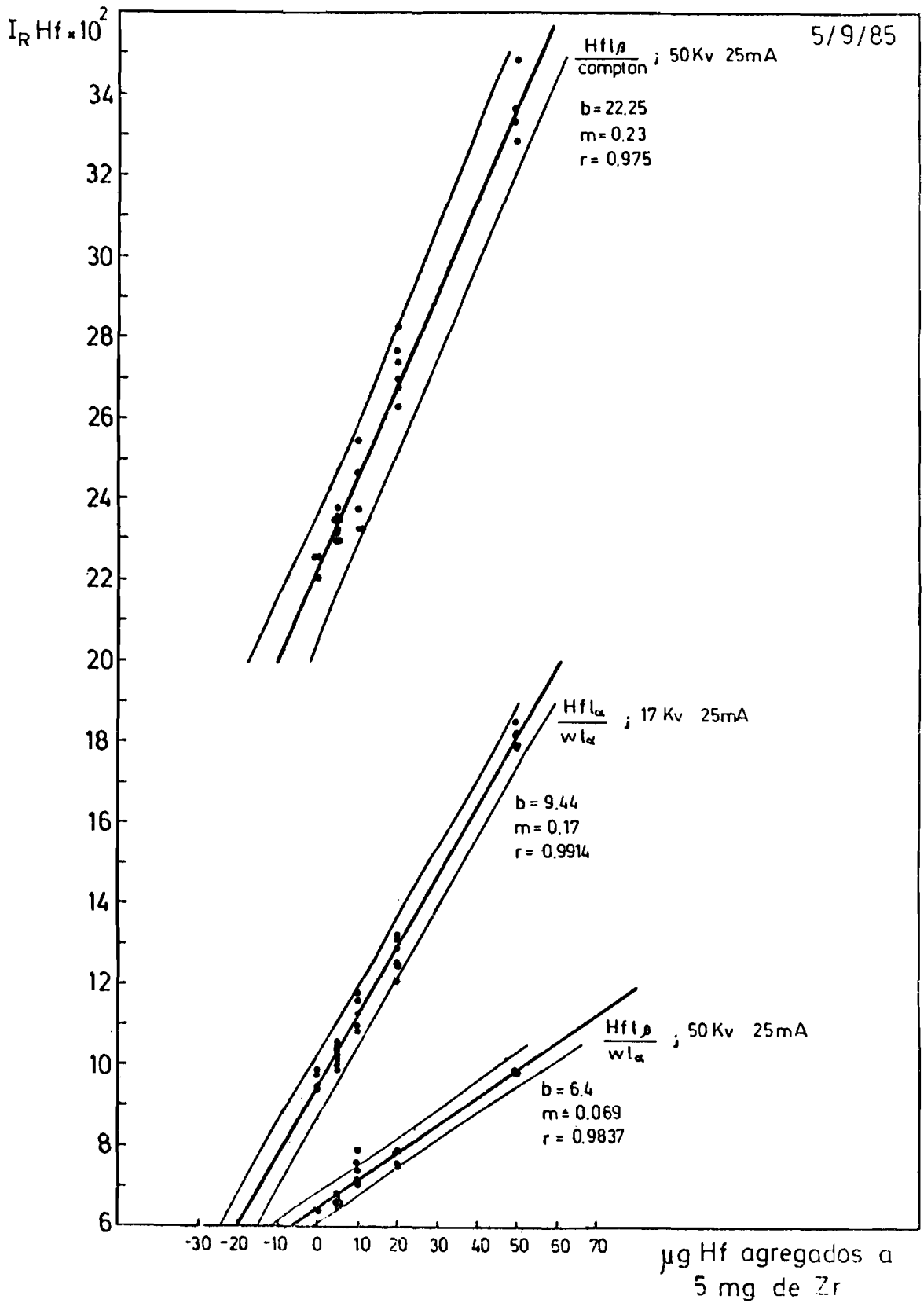


Figura 4 Relación de intensidades vs. concentración de Hf

Los valores se resumen en la Tabla 2.

Del análisis de la Tabla 1 surge la conveniencia de la elección de la emisión Hf L α pudiendo resumirse las ventajas como:

- a) Se asegura la no influencia del Zr en la medición.
- b) Mejor coeficiente de correlación en la relación funcional intensidad de fluorescencia vs. concentración.
- c) Menor influencia de la radiación sobre el envejecimiento de los precipitados como consecuencia del bajo voltaje de excitación.

TABLA 1

RESULTADOS EXPERIMENTALES

Relación de intensidades medidas	Concentración y error típico	Coefficiente de correlación
$\frac{I \text{ Hf } L\beta}{I \text{ W } L\alpha}$	5 \pm 5 μ g Hf	0.9837
$\frac{I \text{ Hf } L\beta}{I \text{ W Compton}}$	5 \pm 7 μ g Hf	0.9750
$\frac{I \text{ Hf } L\alpha}{I \text{ W } L\alpha}$	5 \pm 4 μ g Hf 6 \pm 4 μ g Hf 17 \pm 4 μ g Hf 20 \pm 4 μ g Hf 26 \pm 4 μ g Hf	0.9914

NOTA: Límite de determinación: 5 μ g Hf en 5mg Zr para 95% confianza.

TABLA 2

CONCENTRACION DE Hf EN ppm

FX (Filme delgado)	FX (líquidos)	A.N.
15.60 \pm 2	22.2 \pm 12	15.80 \pm 0.2
240.0 \pm 20	276.0 \pm 29	250.0 \pm 0.6

5. BIBLIOGRAFIA

- DAVIES, O. "Métodos estadísticos", Aguilar 1966.
- LEYT, D.V. de, COLANGELO, C., informe PQ/Q/QA-83, CNEA, 1984
- LIEBHAFSKY, H., PFEIFFER, H., WINSLOW, E., ZEMANY, P. "X Rays, Electrons and Analytical Chemistry", Willey - Interscience - 1972.
- LOPATKIN, A., SPIRIDONOV, V. "Tratamiento matemático de datos fisico-químicos". Editorial Mir - Moscú, 1973.
- RICCI, E. Anal. Chem., 1980, 52,1708.

