

ASOCIACION ARGENTINA
DE TECNOLOGIA NUCLEAR



ACTAS
de la
VII REUNION CIENTIFICA

6 al 10 de noviembre de 1978

SAN RAFAEL
Provincia de Mendoza

APLICACION INDUSTRIAL DE LA ACTIVACION CON NEUTRONES:DETERMINACION DE HAFNIO EN CIRCONIO.

J. V. LOLICH y M. M. SBAFFONI.

CENTRO ATOMICO BARILOCHE

C.N.E.A.RESUMEN:

A requerimiento del Proyecto Fábrica de Aleaciones Especiales (FAE), el Programa de Investigación Aplicada del Centro Atómico Bariloche (CAB), se ha puesto en operación en la División Neutrones y Reactores del CAB un método industrial para la determinación de Hafnio en Circonio por activación con neutrones, utilizando como fuente el acelerador lineal con que cuenta el CAB.

Se han realizado las calibraciones y pruebas necesarias para el desarrollo del método y la verificación de los resultados que con él se obtienen, encontrándose actualmente el sistema en operación.

El análisis se basa en la activación del $\text{Hf}^{179\text{m}}$ ($T_{1/2}$; 19 seg., $E=217\text{KeV}$) utilizándose como monitor de la fuente neutrónica el radioisótopo $\text{Zr}^{89\text{m}}$, y la posterior determinación de las áreas de los picos gamma (del Hf y del Zr), usando detectores de NaI (Tl) y electrónica adecuada. El área del pico gamma es directamente proporcional a la concentración del Hf en la muestra irradiada.

El presente método ha sido utilizado con éxito para la determinación de concentración de hafnio en ZrO_2 de hasta 50 ppm, con un error del 7%, pudiendo ser utilizado tanto en dichas muestras como en muestras de F_6ZrK_2 compuesto que se obtiene al finalizar cada etapa del proceso de dehafniado de dicha fábrica.

INTRODUCCION:

A requerimiento del Proyecto Fábrica de Aleaciones Especiales (FAE), de Programa de Investigación Aplicada del CAB y de acuerdo con los estudios previos realizados /1/, se ha puesto en operación un método industrial para la determinación de Hafnio en Circonio por activación de neutrones, utilizando como fuente el acelerador lineal con que cuenta el CAB.

Dicho método se basa en la activación en un flujo de neutrones, del isótopo $\text{Hf}^{179\text{m}}$ (Vida media: 19 seg.) y la posterior determinación del área del pico gamma de 217 keV.

Se ha realizado las calibraciones y prueba necesarias para el desarrollo del método y la verificación de los resultados que con él se obtienen, encontrándose actualmente el sistema en operación.-

METODO DE MEDICION:

El método de determinación de hafnio por análisis por activación con neutrones consiste en la irradiación en un acelerador lineal de la muestra cuyo contenido de hafnio se quiere determinar, y la posterior determinación del área del pico gamma característico del decaimiento del isótopo elegido para el análisis, usando detectores de NaI(Tl) y electrónica adecuada. (Fig. 1).

En nuestro caso, el análisis se basa en la activación del $\text{Hf}^{179\text{m}}$, de 19 segundos de vida media, cuya energía gamma más importante es de 217 keV. El citado radioisótopo proviene de la activación del Hf^{178} en un flujo de neutrones lentos, con lo que se produce la reacción $\text{Hf}^{178} (n, \gamma) \text{Hf}^{179\text{m}}$.

El área del pico gamma es directamente proporcional a la concentración de hafnio en la muestra, no requiriéndose la separación química de la misma.

En una primera etapa se realizó un estudio sobre la factibilidad del método /1/; en éste informe se presenta el método desarrollado en base a dicho estudio preliminar, a fin de realizar determinaciones de concentraciones de hafnio en circonio a nivel industrial.

SISTEMA DE MONITORAJE.-

El método propuesto inicialmente /1/, requería la irradiación simultánea de dos muestras, una de ellas con un contenido de hafnio conocido. Esta última sería utilizada como monitor de la fuente neutrónica, debido a la falta de repetibilidad en la intensidad de la misma.

Al realizar las primeras pruebas con el nuevo sistema, se observó al levantar el espectro en altura de pulsos, que además del pico gamma correspondiente al $\text{Hf}^{179\text{m}}$, se obtenía un pico gamma cuya área era perfectamente determinable (Figura 2). Se realizó un estudio de dicho pico, obteniéndose que el mismo era de una energía de (585 ± 3) keV y vida media de (4.3 ± 0.5) minutos. Con estos datos se lo identificó como proveniente del decaimiento gamma del $\text{Zr}^{89\text{m}}$. Dicha activación, ($^{90}\text{Zr}(\gamma, n)^{89\text{m}}\text{Zr}$) es producida por la fuente gamma, producto de la doble conversión necesaria para la generación de neutrones en el acelerador lineal de electrones que se utiliza como fuente.

Dado que el área de dicho pico gamma es independiente de la concentración de hafnio en la muestra, y sólo depende del peso de la misma y de la intensidad de la fuente, podía ser utilizado como monitor, no requiriéndose ni determinar el peso de la muestra, ni determinar en forma simultánea la actividad de la muestra y un patrón. Ello permitió simplificar enormemente el método experimental y la posterior reducción de datos.

Se realizaron mediciones variando en un amplio rango la intensidad del acelerador lineal y utilizando ambos métodos de monitoraje, obteniéndose en todos los casos un excelente acuerdo entre el método propuesto inicialmente /1/ y el que utiliza como monitor el pico gamma proveniente del decaimiento del $\text{Zr}^{89\text{m}}$.

PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL.

El método experimental consiste en la irradiación de la muestra durante 1 minuto y la posterior determinación de su actividad. Dado que ya se encuentra instalado el sistema neumático de extracción de muestras, el tiempo de espera entre el momento en que finaliza la irradiación y aquel en que se comienza a medir la actividad de la muestra, es de sólo 5 segundos.

Al activar muestras de bajo contenido de hafnio, el pico gamma del $\text{Hf}^{179\text{m}}$ se encuentra perturbado por otra radiación gamma, de aproximadamente 190 keV. A fin de eliminar dicha perturbación, que se reflejaría en

errores en la determinación del área del pico gamma de interés para muestras de baja concentración, se resta su contribución luego de un tiempo de espera de 2 minutos, medido a partir del momento en que finalizó la irradiación. Dado que la vida media del $\text{Hf}^{179\text{m}}$ es de sólo 19 segundos, para el tiempo en que se comienza a restar fondo, su actividad es despreciable, por lo que prácticamente no se restan cuentas al área del pico de interés.

Como al restar fondo se elimina el pico gamma proveniente del $\text{Zr}^{89\text{m}}$ por ser su vida media de 4,3 minutos, su área se determina a partir del espectro inicial.

En la figura 3 se muestra un espectro sin fondo restado, espectro 'A', para una muestra de 53 ppm, en el que se hace evidente la perturbación, como así también el espectro con fondo restado (espectro 'B') a partir del cual se determina el área del pico gamma del $\text{Hf}^{179\text{m}}$; puede observarse que esta última es determinable con suficiente precisión, aún a tan bajas concentraciones.

RESULTADOS

A fin de realizar la calibración del sistema de detección, se utilizaron las muestras patrones que se indican en la Tabla I.

Estas fueron preparadas a partir de una muestra de ZrO_2 de muy bajo contenido de hafnio (la indicada como de concentración nominal cero, en la Tabla I), a la que se agregaron cantidades conocidas de HfO_2 .

T A B L A IM U E S T R A S P A T R O N E S

Muestra Nº	Concentración nominal de hafnio (ppm) (*)	Peso (gr)
1	0	7.583
2	100	10.0543
3	250	10.0024
4	1000	9.9459
5	4000	9.9174
6	12000	9.9123

(*) No es el valor real, ver texto.

Cada muestra patrón fue irradiada varias veces, a fin de obtener mayor precisión en el factor de calibración, como así también para verificar la repetibilidad del método. Las condiciones de irradiación y medición de su actividad fueron las siguientes

----- Acelerador lineal: Frecuencia de repetición : 200 pps

Corriente media: 20 μA

----- Tiempos: Tiempo de irradiación: 60 segundos

Tiempo de espera: 5 segundos (*)

Tiempo de medición actividad: 60 segundos

Tiempo de espera para restar fondo: 120 segundos (*)

Tiempo de sustracción de fondo: 60 segundos

(*) (Medidos a partir del instante en que finalizó la irradiación).

A partir de estas irradiaciones se determinó el contenido real de hafnio de las muestras patrones, como así también el factor de calibración ("F") del sistema de detección. Los resultados obtenidos se muestran en la Tabla II.

T A B L A II

RESULTADOS OBTENIDOS

Muestra N°	Concentración nominal de hafnio (ppm)	Concentración real de hafnio (ppm)
1	0.	53 ± 8
2	100.	153 ± 8
3	250.	303 ± 13
4	1000.	1053 ± 54
5	4000.	4053 ± 201
6	12000.	12053 ± 620

Factor de calibración: $F = (4.001 \pm 0.206) \times 10^{-4}$

Contenido de hafnio de una muestra desconocida: $C = A_{\text{Hf}} / (A_{\text{Zr}} \times F)$

donde:

A_{Hf} = área del pico gamma del hafnio

A_{Zr} = área del pico de calibración

El actual error del 7% en las determinaciones está dado principalmente por el error en la determinación del factor 'F'; el mismo, de ser necesario, puede ser disminuído considerablemente si se cuenta con una mejor gama de muestras patrones, principalmente de bajas concentraciones de hafnio (por ejemplo 70, 150, 200, 300 y 500 ppm).

A fin de verificar la exactitud del método, se determinó la concentración de hafnio de dos muestras cuya concentración había sido previamente determinada en la CNEA, en Buenos Aires, por el método de Fluorescencia con Rayos X /2/. Los resultados obtenidos con ambos métodos se dan en la Tabla III.

T A B L A III

RESULTADOS COMPARATIVOS

Método de análisis	Muestra '1' (ppm)	Muestra '2' (ppm)
Fluorescencia	2480	550
Activación de $\text{Hf}^{179\text{m}}$	(2617 ± 134)	(581 ± 30)

Debido a que el compuesto que se obtiene al finalizar cada etapa del de-hafniano en la planta piloto de producción de circonio instalada en el CAB es F_6ZrK_2 , si se utilizara en la determinación de contenido de hafnio muestras de este compuesto en lugar de ZrO_2 se simplificaría la preparación de las mismas. Por esta razón se irradió una muestra de F_6ZrK_2 a fin de determinar si existían actividades parásitas que no permitieran aplicar el presente método a dicho compuesto. A partir del espectro gamma obtenido se concluye que es factible la determinación por este método de concentraciones de hafnio en muestras de Fluorcirconato de potasio.

CONCLUSIONES

Se ha puesto en operación un método industrial para la determinación de hafnio en circonio. Mediante el mismo es posible determinar concentraciones tan bajas como 50 ppm de Hf en Circonio, para muestras de ZrO_2 ó F_6ZrK_2 , con un error del 7%.

La determinación requiere sólo un minuto de irradiación y aproximadamente 15 minutos para determinar el área de los dos picos de interés y reducir los datos, no siendo necesario aplicar correcciones o reducciones de datos complicadas.

Cabe destacar que este método no sólo posibilita utilizar como muestras directamente el compuesto producido en la Planta Piloto de Circonio, sino que además el análisis se realiza en el CAB, lugar donde se encuentra instalada dicha Planta.

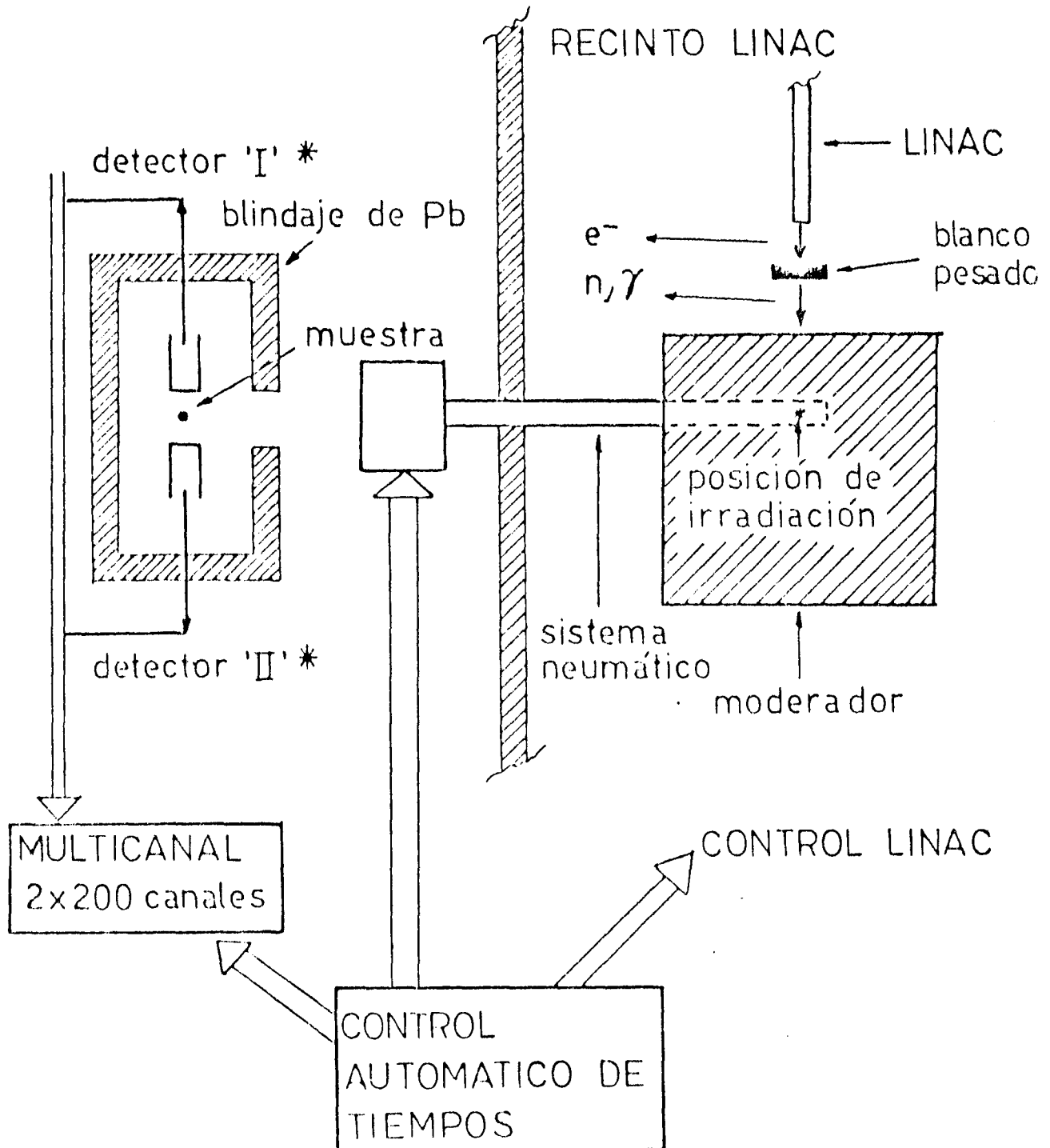
El presente trabajo ha demostrado una vez más la factibilidad de utilizar los desarrollos científicos llevados a cabo en el CAB, para la solución de problemas que se le presentan a la CNEA durante la realización del Plan Nuclear Argentino.

AGRADECIMIENTOS

Deseamos expresar nuestro agradecimiento al Lic. C. Amaya por la preparación de las muestras patrones, y al señor Schneebelli, operador del Acelerador Lineal del CAB.

- /1/ Lolich, J. y Abbate, M.: "Determinación de hafnio en Circonio por activación con neutrones lentos"; VI Reunión Científica y 1er. Encuentro Latinoamericano, Asociación Argentina de Tecnología Nuclear, Alta Gracia (Córdoba) (1977)
- /2/ Vigoda de Leyt, D.: "Determinación de hafnio en óxido de Circonio por fluorescencia de rayos X", VI Reunión Científica y 1er. Encuentro Latinoamericano, Asociación Argentina de Tecnología Nuclear, Alta Gracia (Córdoba) (1977).

DISPOSITIVO DE IRRADIACION



* NaI (Tl) 2"x2" y electrónica adecuada

FIG:2

290

ESPECTRO GAMMA ZrO_2 (1000ppm)

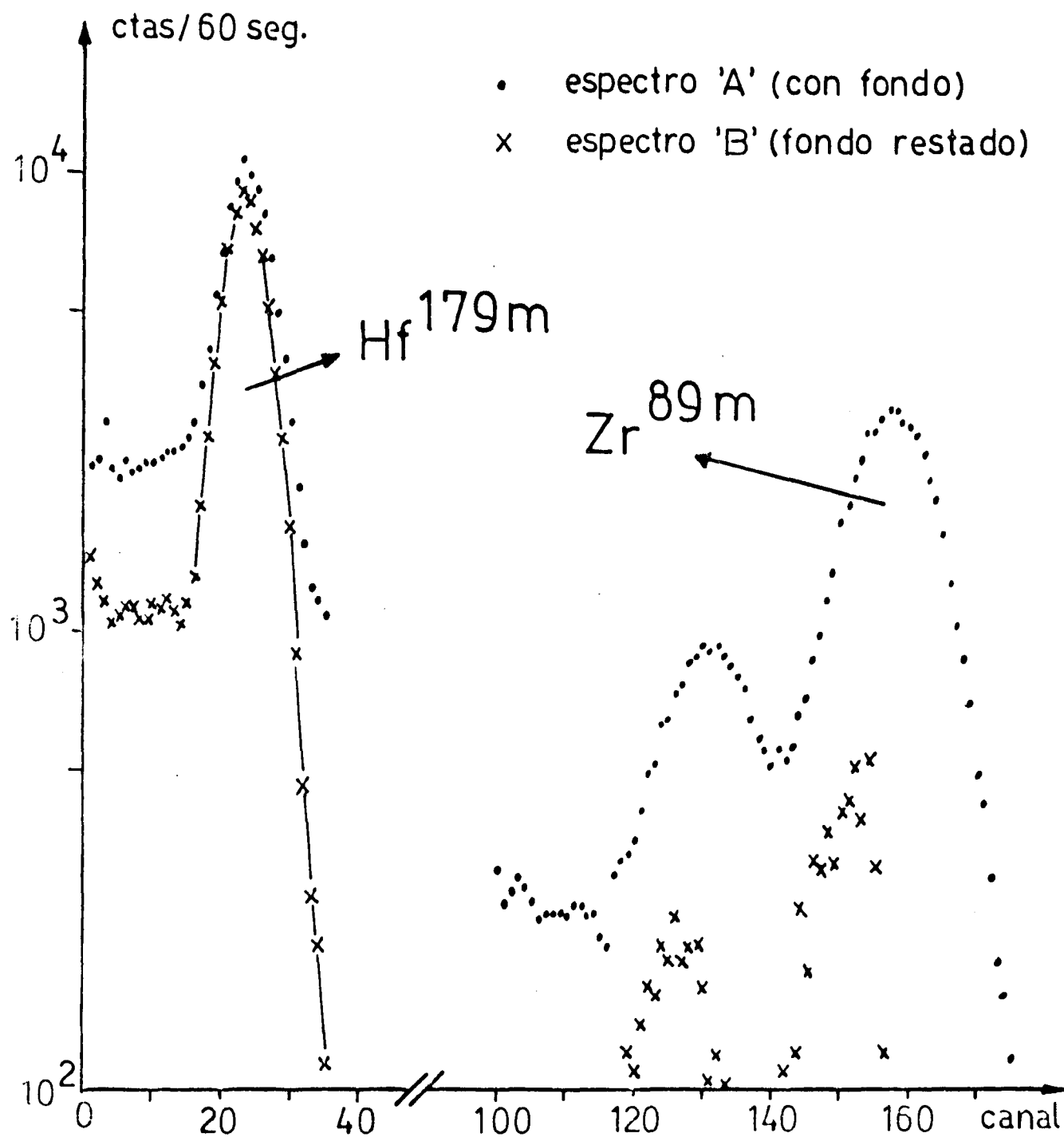


FIG: 3

