

**DETERMINAÇÃO ESPECTROGRÁFICA DE HÁFNIO  
EM ZIRCÔNIO**

**ALZIRA LOURENÇO DEPPE, ANTONIO ROBERTO LORDELLO**

**PUBLICAÇÃO IEA N.º 208**  
Abril — 1970

**INSTITUTO DE ENERGIA ATÔMICA**  
Caixa Postal 11049 (Pinheiros)  
CIDADE UNIVERSITÁRIA "ARMANDO DE SALLES OLIVEIRA"  
SAO PAULO — BRASIL

CNEN - DPCT  
RECEBIDO EM

6/11/1970  
*Leah Blum*

DETERMINAÇÃO ESPECTROGRÁFICA DE HÁFNIO EM ZIRCÔNIO

Alzira Lourenço Deppe  
Antonio Roberto Lordello

Divisão de Engenharia Química  
Instituto de Energia Atômica  
São Paulo - Brasil

Publicação IEA Nº 208

Abril - 1970

Comissão Nacional de Energia Nuclear

Presidente: Prof.Dr. Hervásio Guimarães de Carvalho

Universidade de São Paulo

Reitor: Prof.Dr. Miguel Reale

Instituto de Energia Atômica

Diretor: Prof.Dr. Rômulo Ribeiro Pieroni

Conselho Técnico-Científico do IEA

Prof.Dr. José Moura Gonçalves	}	pela USP
Prof.Dr. José Augusto Martins		
Prof.Dr. Rui Ribeiro Franco		
Prof.Dr. Theodoretto H.I. de Arruda Souto		

Divisões Didático-Científicas

Divisão de Física Nuclear -  
Chefe: Prof.Dr. José Goldenberg

Divisão de Radioquímica -  
Chefe: Prof.Dr. Fausto Walter de Lima

Divisão de Radiobiologia -  
Chefe: Prof.Dr. Rômulo Ribeiro Pieroni

Divisão de Metalurgia Nuclear -  
Chefe: Prof.Dr. Tharcísio D.S. Santos

Divisão de Engenharia Química -  
Chefe: Lic. Alcídio Abrão

Divisão de Engenharia Nuclear -  
Chefe: Engº Pedro Bento de Camargo

Divisão de Operação e Manutenção de Reatores -  
Chefe: Engº Azor Camargo Pentecado Filho

Divisão de Física de Reatores -  
Chefe: Prof.Dr. Paulo Saraiva de Toledo

Divisão de Ensino e Formação  
Chefe: Prof.Dr. Rui Ribeiro Franco

# DETERMINAÇÃO ESPECTROGRÁFICA DE HÁFNIO EM ZIRCÔNIO

Alzira Lourenço Deppe

Antonio Roberto Lordello

## SUMÁRIO

Apresenta-se um método espectrográfico para a determinação quantitativa de háfnio em óxido de zircônio no intervalo de concentração de 2000 a 100 ppm. O método envolve excitação de uma amostra do óxido em um arco de corrente contínua de 15A, utilizando-se uma carga de 15 mg de amostra, recoberta com pó de grafita, levemente pressionado, o que evita a projeção de partículas no interior da coluna do plasma, possibilitando sua volatilização gradativa e posterior excitação. Os resultados são satisfatórios, dentro de uma precisão de aproximadamente 10%.

A vantagem do método reside em que é relativamente mais simples que outros publicados na literatura ("Porous Cup", método de Kingsbury-Temple), podendo ser utilizado em laboratórios que não podem fazer uso destas técnicas mais elaboradas. Por outro lado, consegue-se sensibilidade e precisão equivalentes.

## INTRODUÇÃO

Ligas de zircônio são reconhecidas como dos melhores materiais estruturais para reatores nucleares porque, entre outras propriedades físicas favoráveis, o elemento Zr apresenta uma seção de choque de absorção para nêutrons relativamente pequena. No entanto, na natureza este elemento encontra-se sempre associado ao háfnio, o qual devido à sua alta seção de choque de absorção deve ser removido. Assim, portanto, relevante importância os métodos de determinação, com grande precisão, da concentração residual do segundo elemento no primeiro.

A semelhança dos comportamentos químicos dos dois elementos faz com que tornem praticamente inoperantes os métodos de determinação químicos convencionais, motivo porque é necessário recorrer a outros métodos instrumentais. Dentre estes, os métodos espectroquímicos têm a vantagem de ser possível operar em qualquer escala de concentração em oposição a outros, limitados a faixas particulares.

A maioria destes métodos de determinação espectrográfica

(quando aplicados ao caso de háfnio e zircônio) possui diversos pontos em comum tal como a conversão da amostra a óxido e mistura da mesma com um tampão, o que permite obter uma excitação estável e reproduzível. Os tampões geralmente utilizados são grafita ou grafita contendo determinada proporção de fluoreto de bário, ou pirofosfato de sódio. Em geral, os trabalhos relativos a esta determinação foram mais intensos na década de 50, sendo que posteriormente pouco material é encontrado na literatura sobre o assunto:

- i) Mortimore e Noble (1) utilizaram um tampão constituído de uma parte de fluoreto de bário e uma parte de pó de grafita. As amostras foram excitadas em arco de corrente contínua de 30 A, acusando o método um desvio padrão de 13% para 60 ppm de háfnio.
- ii) Rossi (2) experimentou diversas misturas de óxidos com grafita, e óxidos com grafita e tampões, tais como pirofosfato de sódio, pirofosfato de cálcio, fluoreto de cálcio, fluoreto de bário e fluoreto de lítio. Os melhores resultados foram obtidos com uma mistura de óxido, grafita e fluoreto de bário na proporção de 4 : 1 : 1, excitada em arco de corrente contínua de 20 A.
- iii) Feldman (3) aplicou a técnica do "porous cup" que envolve análise de soluções em eletrodos porosos com excitação por centelha, e que tem a vantagem de facilitar a obtenção de amostras da mesma forma que o padrão sintético, eliminando assim, erros devidos a tais diferenças. A precisão do método é bastante boa.
- iv) D.D.Smith e E.J.Spitzer (4) tentaram estabilizar o arco com diversos tampões, tais como:  $\text{NH}_4\text{Cl}$ ,  $\text{NH}_4\text{NO}_3$ , ..  $\text{AgCl}$ ,  $\text{Ga}_2\text{O}_3$  e  $\text{BaF}_2$ . Uma amostra de 25 mg de  $\text{ZrO}_2$ , homogeneizada com 12,5 mg de tampão (50% grafita e 50%  $\text{BaF}_2$ ), queima uniformemente, em arco de corrente con

tínua de 23 A.

- v) Norris (5) utiliza a queima total, adicionando grafita como tampão. Estuda um tipo especial de eletrodo para facilitar a volatilização da amostra, podendo estender o tempo de excitação para dois minutos.

Os métodos em geral ficam limitados pela concentração residual do  $ZrO_2$  espectrográficamente puro. Nos últimos anos, entre tanto, os fabricantes dêste tipo de material conseguiram purificá-lo consideravelmente, permitindo contornar, em parte, esta dificuldade.

Por outro lado, o óxido de zircônio é um material bastante refratário, sendo que, pela ordem de destilação dos óxidos refratários na coluna do arco, situa-se logo antes do óxido de tório, o menos volátil de todos. Para a sua vaporização são necessárias correntes elevadas, produzindo-se dessa forma, muito fundo na emulsão fotográfica, fundo êste ainda aumentado pelo espalhamento de luz proveniente de partículas quentes da cratera do eletrodo. Adicionalmente, o zircônio e o háfnio não seguem a mesma curva de destilação, sendo que o segundo destila um pouco antes. Êsses problemas podem ser contornados pela mistura com grafita ou tampões.

No presente trabalho foram realizadas várias experiên-cias visando diminuir estas dificuldades:

- i) Estudos intensivos de placa móvel mostraram que a volatilização de Hf começa a se processar sõmente após os 10 segundos iniciais para desaparecer decorridos 40 segundos.
- ii) Afim de conseguir melhor sensibilidade foram testados vários tipos de eletrodos e analisados os resultados obtidos com diversos tipos de mistura, resultando um método simples, rápido e com sensibilidade suficiente

para a análise proposta. Os eletrodos utilizados foram confeccionados no próprio laboratório. Observou-se a princípio uma falta de reprodutibilidade nos espectros e esta foi relacionada com a variação da geometria dos eletrodos (pouca precisão na confecção), porque, além de outros fatores, tais como condições de excitação e propriedades físicas do material que constitui o eletrodo, esta geometria determina a proporção com que a amostra é volatilizada na coluna do arco ou de centelha. No presente caso, conseguiu-se aumentar apreciavelmente a precisão da análise pela simples observação de maior rigidez nas dimensões do eletrodo durante a sua confecção.

#### ENSAIOS PRÉVIOS

A princípio usou-se uma mistura de  $ZrO_2$  e grafita, e ..  $ZrO_2$  grafita e pirofosfato na proporção de 1 : 1 : 0,25, nas seguintes condições experimentais: fenda de 10  $\mu$ , pré-arco de 0 segundos, exposição de 30 segundos, corrente de 15 A em carco DC, carga de 10 mg, eletrodos de 4 mm diâmetro x 2,5 mm profundidade. Melhores exposições foram obtidas para a mistura com pirofosfato, havendo maior sensibilidade para as linhas de zircônio, mas de uma maneira geral os espectros resultaram pouco intensos. Não foi possível observar a linha de Hf-2641,4 Å (uma das mais intensas deste elemento) como também a de Zr-2653,0 Å, ambas geralmente utilizadas em análise espectroquímica.

As condições de excitação foram a seguir mudadas, passando-se a utilizar fenda de 15  $\mu$ , pré-arco de 0 segundo, exposição de 60 segundos, corrente de 15 A, carga de 12 mg; no entanto, nenhuma linha de háfnio foi detectada.

Posteriormente, mantiveram-se constantes todos estes parâmetros e modificou-se o tempo de exposição e a corrente para 50

segundos e 17 A, respectivamente. Ainda assim não se conseguiu observar as linhas mais sensíveis do háfnio, surgindo o problema principalmente devido à projeção da amostra para dentro do plasma, o que impedia a sua volatilização lenta.

### O MÉTODO UTILIZADO

Como alternativa para estes problemas optou-se por uma técnica bastante simples e bem sucedida. A amostra, isenta de ... qualquer tampão, é colocada no eletrodo e recoberta com pó de grafita. Esta deve ser levemente pressionada com uma vareta metálica apropriada, prevenindo-se, desta forma, a sua projeção pelo impacto da centelha inicial e obtendo-se uma entrada mais gradativa dos vapores no arco elétrico.

A principal vantagem deste método reside na sua simplicidade. Em geral, as técnicas relatadas na literatura fazem amplo uso de materiais não disponíveis no Laboratório de Espectrografia ou de técnicas de difícil reprodução. Assim, por exemplo, a técnica do "porous cup" envolve o uso de eletrodos porosos especiais; a técnica utilizada na JEN da Espanha emprega uma capa de resina para evitar a projeção da amostra; outros exigem a prensagem da amostra, mistura com tampões, no interior do eletrodo. Com o procedimento aqui utilizado conseguiu-se precisão e sensibilidade e quivalentes a todas essas técnicas mais elaboradas.

Utilizaram-se os seguintes parâmetros principais: fenda de 15  $\mu$ , pré-arco de 10 segundos, exposição de 40 segundos, carga de 15 mg colocada em eletrodos de grafita com 5mm x 1,5mm, corrente de 15A DC, par de linhas Hf-2641,4 Å e Zr-2653,0 Å (este último como padrão interno).

### PARTE EXPERIMENTAL

PREPARAÇÃO DE PADRÕES - Como nenhum método químico satis-

fatório é conhecido para a análise de Hf, quando em mistura com zircônio, os padrões devem ser preparados pela adição de quantidades conhecidas daquele elemento a uma base de alta pureza deste último.

No presente trabalho, os padrões foram preparados de acordo com o método sugerido por Smith e Spitzer (4). A solução de partida de zircônio continha 20 mg de  $ZrO_2$ /ml e o háfnio 50  $\mu gHfO_2$ /ml. Os óxidos destes elementos são de procedência de Johnson Matthey, de pureza espectrográfica e foram dissolvidos em ácido fluorídrico, evaporados à secura, redissolvidos em  $H_2SO_4$ , levados a fumos e completados a volume com água. Os diversos padrões foram obtidos pela mistura de alíquotas dessas soluções de partida e pela precipitação com hidróxido de amônio. Os hidróxidos foram então filtrados, secados e calcinados a  $900^\circ C$  durante 1 hora. Prepararam-se padrões contendo 2000, 1000, 500, 200, 100 e 0 ppm de óxido de Hf em óxido de zircônio.

#### EQUIPAMENTO

Espectrôgrafo: Montagem tipo Ebert de 3,4m de Jarrel-Ash, Mark IV, completamente automático. Fonte de tensão estabilizada para 230 volts.

Setor Rotatório Escalonado: Relação  $I_0/I_2 : 1$ , modelo JACO, com velocidade máxima de 280 rotações por minuto.

Microfotômetro Comparador: Densitômetro da Jarrel-Ash sem registrador.

Equipamento Revelador: Fotoprocessador modelo JACO.

#### CONDIÇÕES EXPERIMENTAIS:

Rêde de difração: 30.000 linhas por polegadas, com uma

dispersão linear de 2,47 Angstrons por milímetro, em primeira ordem.

Pré-arco e Exposição: Pelo estudo de placa móvel observa-se um fundo relativamente alto nos 15 primeiros segundos de queima e que, por outro lado, o Hf iniciava sua volatilização após 10 segundos. Para carga usada após 40 segundos não havia volatilização de Zr, formando-se no anodo uma pérola. Em consequência, fixou-se o pré-arco em 10 segundos e o tempo de exposição em 40 segundos.

Fonte de excitação: 15 ampères, arco de corrente contínua.

Fenda: 15  $\mu$  de largura e 9,5 mm de altura.

Distância entre os eletrodos: 4 mm

Carga: 15 mg, recoberta com grafita levemente pressionada.

Região Espectral: de 2.290 Å a 3540 Å.

Fenda Microfotômetro: 0,7 mm de altura e 3  $\mu$  de largura.

Placa Fotográfica: Kodak SA-1, dimensões 4" x 10".

Revelador: Kodak D-19, 3 minutos à 18°C.

Paralizador: "Stop-Bath" Kodak, alguns segundos.

Fixador: "Fixer" da Kodak, 5 minutos à 18°C.

Lavagem: água deionizada, 15 minutos.

Secagem: 5 minutos à quente.

Eletrodos: Preparados no próprio laboratório, com barras de grafita técnica grau AGKS da National Carbon Company e com um pequeno torno Emco-Unimat. Os contra eletrodos foram afilados em um ângulo de 45°. A grafita empregada possui uma estrutura uniforme, altamente cristalina e é recomenda

da para aplicações onde a influência das impurezas do eletrodo não são críticas.

Dimensões do Ânodo: (fig. 1):

5 mm de diâmetro

1,4 mm de profundidade da cratera

1 cm de altura total

### PREPARAÇÃO DA AMOSTRAS

As amostras submetidas à análise podem ser de diversas espécies tais como metal, óxidos, sais cristalizados ou em soluções diversas, como por exemplo nitratos e cloretos, etc. É necessário padronizá-las a uma forma que seja de fácil obtenção e manipulação, sendo a conversão a óxido de zircônio a mais satisfatória. De acordo com Mortimore e L.A. Noble<sup>(1)</sup>, as amostras metálicas devem ser convertidas a óxido pela ignição em ar à 900°C; os cloretos dissolvidos em água devem ser precipitados como hidróxidos, filtrados e subseqüentemente calcinados a óxido à 900°C; outras formas devem ser tratadas semelhantemente. Em todos os casos o óxido resultante deve ser pulverizado antes da análise.

### CURVAS DE TRABALHO

#### a) Curva de Calibração

A curva da calibração foi construída com o auxílio de 5 diferentes exposições de ferro sobre placas fotográficas, utilizando-se o método do setor rotatório escalonado ( $I_0/I = 2$ ). Lançou-se em gráfico a relação 100% transmitância, para os diferentes escalões da linha de Fe, contra as intensidades relativas dos mesmos. Foi escolhida a linha Fe 2632,59 Å (de cujos 7 escalões foi medida a densidade) por encontrar-se dentro da escala de comprimento de onda de mesmo fator de contraste que o par de Hf e Zr.

### b) Curva Analítica

Os espectros foram obtidos com um setor rotatório de 7 escalões. Devido ao fundo intenso existente nos dois primeiros, considerou-se para fins de análise, o escalão nº 3. Todas as transmitâncias obtidas através do densitômetro se referem a este escalão, tanto para a linha de Zr-2653,0 Å como para a de Hf-2641,4 Å escolhidas para medida densitométrica.

Nas placas espectrográficas obtidas pela exposição dos padrões, observa-se um fundo bastante intenso devido a diversos fatores. A medida da resposta fotográfica de uma linha em região com muito fundo é a soma da intensidade da linha com a intensidade do fundo. As medidas microfotométricas são feitas adjacentes à linha, mas livres de sua interferência.

Através da curva de calibração converteram-se os valores de transmitância, obtidos pela deflexão mínima do galvanômetro do microfotômetro, em intensidades relativas tanto para a linha mais fundo, como para o fundo somente. A correção do fundo foi feita subtraindo-se a intensidade deste da intensidade da linha-mais-fundo. Pelo relacionamento da razão da intensidade do Hf para a do Zr com a concentração daquele elemento em cada um da série de padrões é possível traçar a curva analítica, ou de trabalho.

O zircônio foi escolhido como padrão interno por ser o mais adequado devido às suas similaridades com o Hf: a) sendo matriz, qualquer flutuação em intensidade devido à perda de material ou outros fatores, será compensada quando do cálculo  $I_{\text{Hf}}/I_{\text{Zr}}$ ; b) as velocidades de volatilização do Hf e Zr são muito semelhantes; c) os potenciais de excitação das linhas escolhidas são próximos e os comprimentos de onda das mesmas são próximos e portanto os erros que possam ocorrer nas medidas fotográficas são reduzidos.

A curva analítica (fig. 3) foi traçada em escala  $\log x$

x log com os valores médios de  $I_{\text{Hf}}/I_{\text{Zr}}$  para 5 exposições de cada um dos padrões 1, 2, 3, 4, 5 e 6 sendo este último o óxido de zircônio espectrograficamente puro da Johnson Matthey (tabela I).

TABELA I

	Padrão 1	Padrão 2	Padrão 3	Padrão 4	Padrão 5	Padrão 6
Valor médio de $I_{\text{Hf}}/I_{\text{Zr}}$	1,82	0,82	0,33	0,133	0,08	-
Concentração em ppm	2000	1000	500	200	100	-

### RESULTADOS E CONCLUSÕES

- i) Na determinação de Hf em uma amostra de óxido de zircônio quimicamente puro, constatou-se um desvio padrão de  $\pm 139$  ppm e um coeficiente de variação de ... 10,7% calculado para 1300 ppm de  $\text{HfO}_2/\text{ZrO}_2$ .
- ii) Fez-se o cálculo da quantidade residual de háfnio em zircônio pelo método de Pierce e Nachtrieb<sup>(1)</sup>, o qual consiste em fazer uma curva preliminar de trabalho lançando-se intensidade relativa contra concentração e traçar uma paralela à esta, partindo da origem. A separação lateral entre as duas curvas, indicadora da concentração residual, foi de 75 ppm de  $\text{HfO}_2/\text{ZrO}_2$ .... (Fig. 4).  
  
Naturalmente, em vista deste resultado, uma nova curva analítica teve que ser graficada, já corrigida em suas concentrações. (Fig. 3).
- iii) O conteúdo de Hf no padrão 6, branco, contendo a concentração residual, foi detectado e sua densidade me

dida; êste dado, no entanto, não foi incluído na construção da curva analítica por haver interesse apenas em uma escala de 100-2000 ppm de  $\text{HfO}_2$ . Entretanto, o fato de ter sido detectado e medido, indica a possibilidade de se chegar a um limite de detecção da ordem dêste padrão, o que é bastante interessante levando-se em consideração a simplicidade do método em relação a outros publicados na literatura.

- iv) Utilizando-se uma fenda de 10  $\mu$  consegue-se reduzir o fundo nos escalões inferiores e assim proceder a medida da densidade nesses. Com esta alteração é possível obter melhor sensibilidade, porém a escala útil de concentrações é modificada. Entretanto, pela seleção de outros pares de linhas espectrais pode-se elevar o limite superior facilmente.
- v) Uma outra alternativa para a diminuição do fundo seria reduzir o pré-arco e o tempo de exposição para 5 e 30 segundos, respectivamente. Êstes dados foram deduzidos da curva de volatilização de Háfênio, a qual apresenta um pico decorridos 15 segundos de excitação da amostra. Assim, registrar-se-ia o espectro dêste elemento reduzindo a intensidade das linhas da matriz, responsável pelo intenso fundo.

#### AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem ao Sr. Miguel Henrique Russo, estagiário da Divisão de Engenharia Química durante a realização dêste trabalho, pelo serviço cuidadoso de confecção dos eletrodos usados nestas determinações.

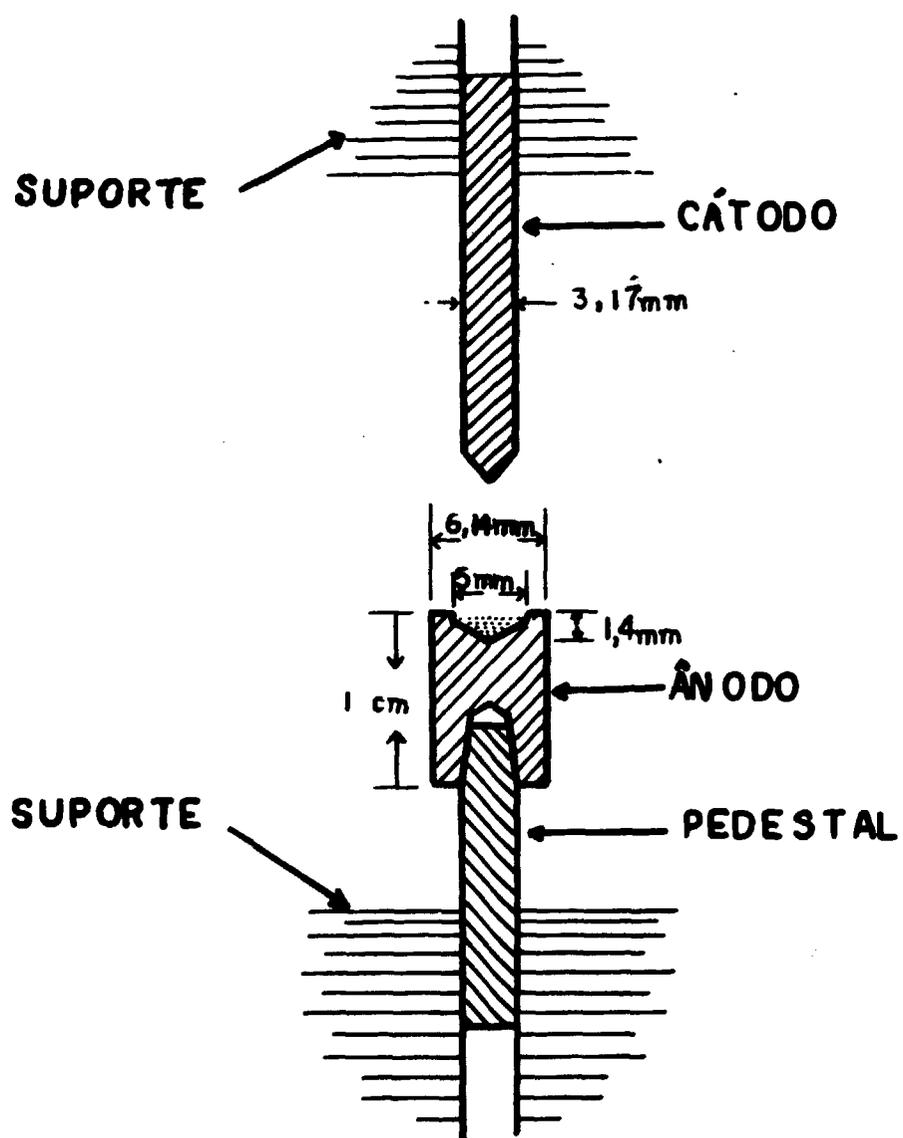


Fig. 1 - Eletrodos para a determinação  $\text{HfO}_2/\text{ZrO}_2$ .

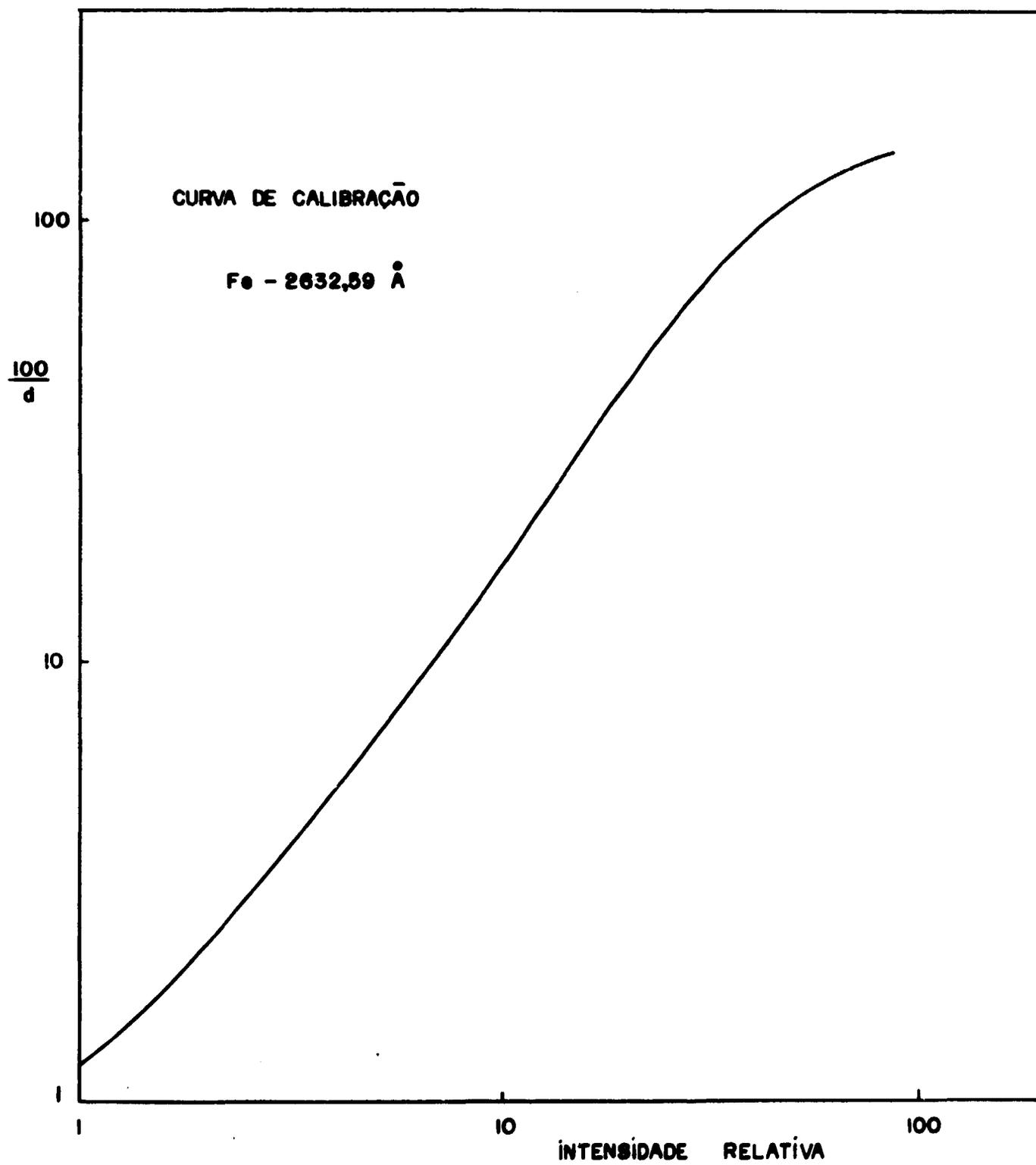


Fig. 2 - Curva de calibração da emulsão fotográfica

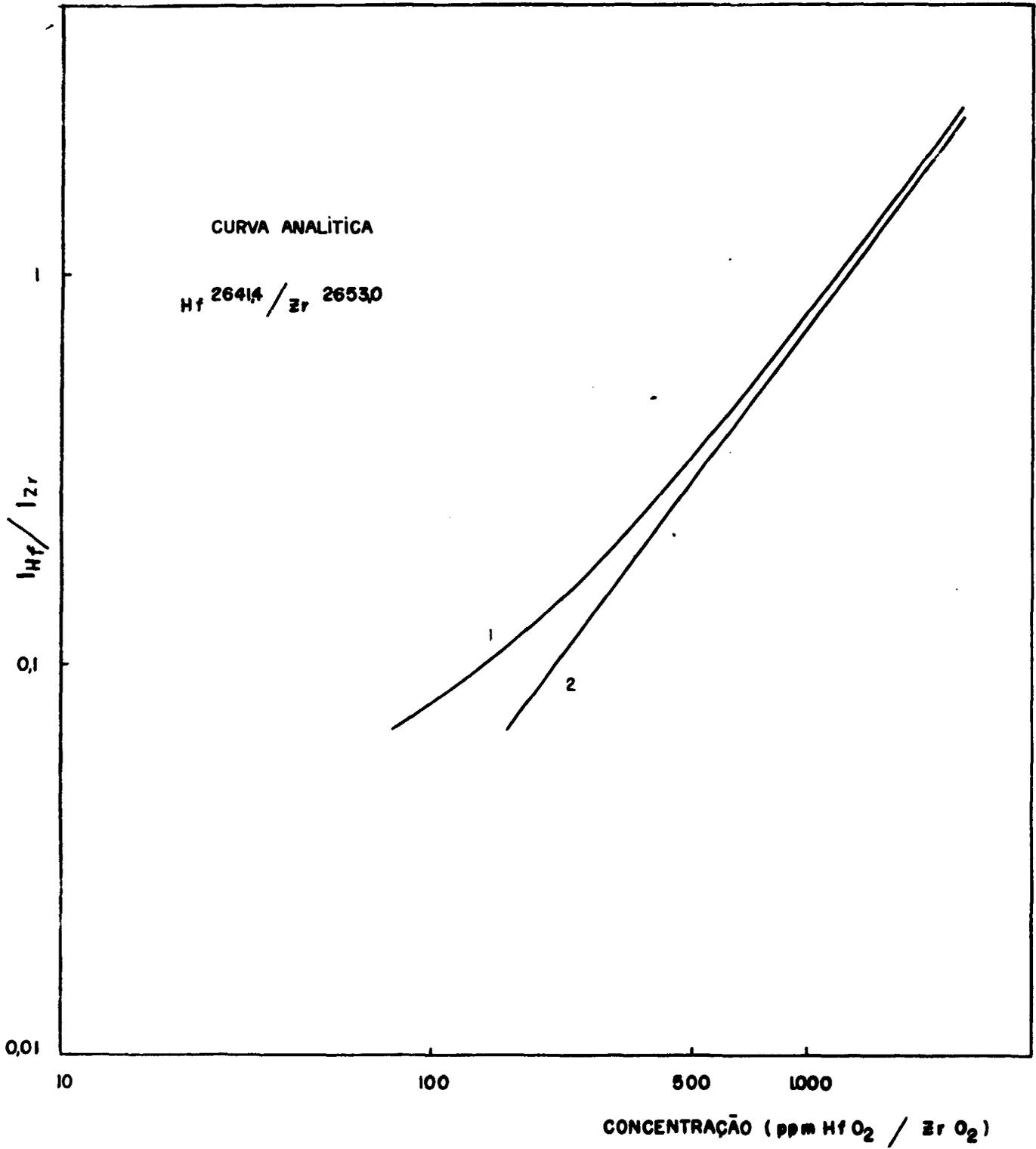


Fig. 3 - Curva analítica sem correção (1) e curva analítica corrigida para 75 ppm de háfnio residual (2).

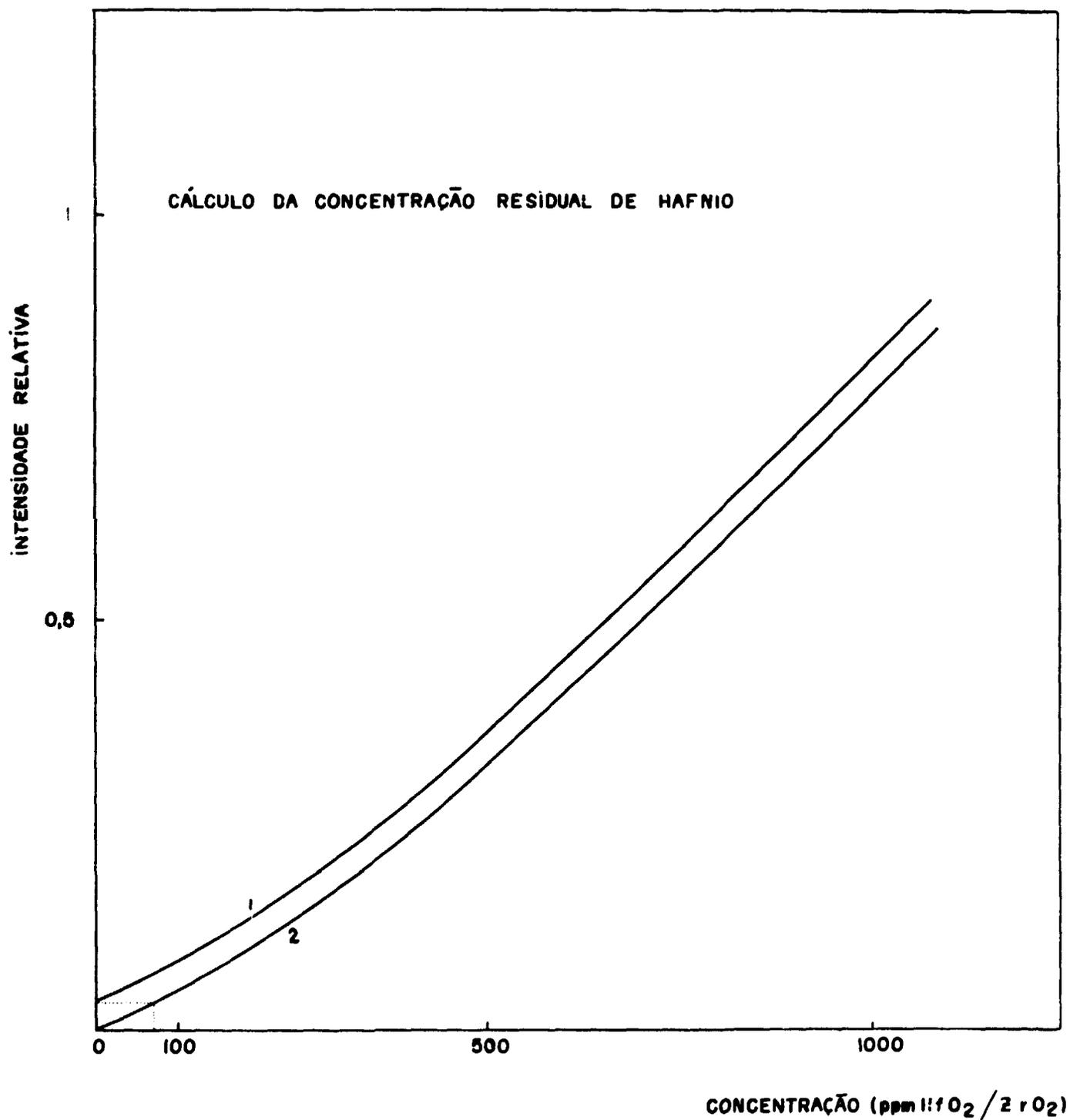


Fig. 4 - Cálculo da concentração residual de háfnio: (1) curva experimental e (2) curva corrigida.

### RÉSUMÉ

On présente une méthode spectrographique qui permet la détermination quantitative de Hafnium en oxyde de Zirconium, dans l'intervalle de concentration de 2000 ppm à 100 ppm. On utilise une excitation dans un arc à courant continu de 15 A, d'un échantillon de 15mg, recouvert par une poudre de graphite légèrement pressonnée, pour éviter la projection de particules à l'intérieur de la colonne du arc en permettant la volatilisation graduelle et l'excitation. Les résultats sont satisfaisants, et présentent une précision d'environ 10%.

L'avantage de la méthode est dans sa simplicité, quand comparé à d'autres déjà publiés (Porous Cup, procédé de Kingsbury-Temple). En présentant une sensibilité équivalente, elle peut être utilisée dans des laboratoires que ne peuvent pas faire usage des méthodes plus élaborées.

### SUMMARY

A method is presented for the quantitative determination of Hafnium in Zirconium oxide by emission spectrography. The interval of concentration from 2000 to 100ppm is covered, and a precision of roughly 10% is attained. An oxide sample of 15 mg is topped with graphite powder and is lightly pressed to prevent projection of particles into the plasma column to permit a slow volatilization and to be excited through the 15 A DC arc.

The main advantage of the method derives from its relatively simpleness when compared to others already published, such as Kingsbury-Temple and the "Porous Cup" procedures. It should be interesting for laboratories that are not able to make use of those more elaborated techniques, as an equivalent sensibility is attained.

### BIBLIOGRAFIA

1. D.M. Mortimore e L.A. Noble - Anal. Chem. 25, 296 (Fev.1953)
2. G. Rossi - Spectrochemica Acta, 16, 25 (1960)
3. C. Feldman - Anal. Chem. 21, 1211 (1949)
4. D.D. Smith e E.J. Spitzer - Report AECD-2924 (March 1950)
5. J.A. Norris - Report M.I.T. 1049 (June 1950)
6. N.E. Gordon e R.M. Jacobs - Anal. Chem. 25, 1605 (1953)
7. R.K. Dhumwad e M.D. Karkhanavala - Anal. Chem. Acta 15, 87 (1956)
8. G.W.J. Kingsbury e R.B. Temple - J. Applied Chem. 1, 406 (1951)
9. V.A. Fassel e C.H. Anderson - J. Optical Soc. Am. 40, 742 (1950)
10. W.C. Pierce e N.H. Nachtrieb - Ind. Eng. Chem. Anal. Ed. 13, 774 (1941)

