

ANÁLISE POR ATIVAÇÃO COM NÊUTRONS INSTRUMENTAL DOS ELEMENTOS DO GRUPO DA PLATINA E OURO EM MATERIAIS DE REFERÊNCIA APÓS FUSÃO COLETORA COM SULFETO DE NÍQUEL

C. P. R. Morcelli¹, A. M. G. Figueiredo¹ & J. Enzweiler²

¹Laboratório de Análise por Ativação, Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, IPEN-CNEN/SP, C.P. 11049, CEP 05422-970, São Paulo, SP, BRASIL, grafigue@curiango.ipen.br

²Instituto de Geociências, UNICAMP, C.P. 6152, CEP 13083-970, Campinas, SP, BRASIL

ABSTRACT

The low abundance of Platinum Group Elements (PGE: Ru, Rh, Pd, Os, Ir and Pt) and Au limits their determination in geological samples to methods with an initial pre-concentration procedure followed by detection using a sensitive analytical technique. In this work, Instrumental Neutron Activation Analysis after nickel sulfide fire-assay was used to determine PGE and gold in the Chinese (IGGE) Geological Reference Materials GPt-3 (peridotite) and GPt-4 (pyroxene-peridotite), aiming to study the best analytical conditions for the determination of these elements at the ng g^{-1} level. The results obtained for many elements are in good agreement with recommended values. A discussion about analytical difficulties is presented.

RESUMO

A baixa abundância dos Elementos do Grupo da Platina (EGP: Ru, Rh, Pd, Os, Ir e Pt) e Au limita a sua determinação em amostras geológicas a métodos com um procedimento inicial de pré-concentração, seguido da utilização de uma técnica analítica sensível. Neste trabalho, a Análise por Ativação com Nêutrons Instrumental, após fusão coletora com sulfeto de níquel, foi utilizada na determinação dos EGP e ouro nos materiais referência geológicos GPt-3 (peridotito) e GPt-4 (piroxênio peridotito), (IGGE, China), objetivando o estudo de melhores condições analíticas para a determinação desses elementos em teores de ng g^{-1} . Os resultados obtidos para a maioria dos elementos estão de acordo com os valores recomendados. Uma discussão sobre as dificuldades analíticas encontradas é apresentada.

INTRODUÇÃO

Devido à baixa abundância crustal dos Elementos do Grupo da Platina (EGP: Ru, Rh, Pd, Os, Ir e Pt), antes de se utilizar uma técnica analítica sensível é necessária uma etapa de pré-concentração para que seja possível a sua determinação.

Na análise de EGP e Au, a pré-concentração permite o isolamento e o enriquecimento do analito, oferecendo vantagens como minimizar o efeito matriz, melhorar o limite de detecção e ainda permitir uma simplificação na medida final em termos de instrumentação analítica. Como técnicas de pré-concentração podem ser utilizadas a precipitação (STOCKMANN, 1983; MORCELLI & FIGUEIREDO, 2000), a fusão coletora com sulfeto de níquel (ASSIF & PARRY, 1990), a extração por solvente (PING & CHIFANG, 1989), e a troca iônica através de resinas (ODDONE *et al.*, 1990).

Várias técnicas analíticas se encontram disponíveis atualmente para o estudo dos EGP como a Análise por Ativação com Nêutrons (NAA), a Espectrometria de Emissão Ótica com Plasma Induzido (ICP-OES), Absorção Atômica com Forno de Grafite (ET-AAS) e a Espectrometria de Massa com Fonte de Plasma Induzido (ICP-MS).

Normalmente é utilizada uma combinação das diferentes técnicas de pré-concentração e técnicas analíticas na análise desses elementos.

A fusão coletora é uma técnica de pré-concentração na qual o recolhimento dos EGP e Au é feito em botões de chumbo ou de sulfeto de níquel. Durante a fusão, a matriz é dissolvida e os metais nobres são completamente fracionados em um coletor insolúvel. As perdas dos EGP praticamente não ocorrem no caso de se utilizar o sulfeto de níquel como coletor insolúvel (ASSIF & PARRY, 1989). A grande massa de amostra utilizada na fusão coletora (10 a 50 g) permite uma diminuição nos problemas causados devido à heterogeneidade da distribuição das fases que contêm os metais nobres.

A Análise por Ativação com Nêutrons (NAA) se baseia na formação de radionuclídeos na amostra quando esta é submetida a um bombardeamento com nêutrons. A reação mais comumente utilizada é do tipo (n,γ) . O nuclídeo formado emite radiação gama com energia e

meia-vida características permitindo a análise qualitativa e quantitativa dos diferentes elementos. A análise quantitativa é baseada na intensidade dos picos no espectro de raios gama.

A Análise por Ativação com Nêutrons Instrumental (INAA) consiste na irradiação da amostra seguida pela contagem num espectrômetro de raios gama de alta resolução.

A combinação das técnicas de INAA e Fusão Coletora com sulfeto de níquel é um procedimento considerado mais simples e rápido para a determinação desses elementos e apresenta como vantagem o estudo desses elementos a baixos teores, na ordem de sub ng g^{-1} .

MATERIAIS E MÉTODOS

PRÉ CONCENTRAÇÃO

Cerca de 15 g de amostra foi misturada e homogeneizada juntamente com 20 g de tetraborato de sódio ($\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$), 10 g de carbonato de sódio (Na_2CO_3), 1 g de pó de níquel e 0,75 g de enxofre. A mistura foi transferida para um cadinho de argila refratário e levado à mufla a 650°C e então realizada a fusão (950°C por 30 minutos e 1050°C por 30 minutos). Após a fusão os cadinhos foram quebrados e o botão de sulfeto de níquel separado da fase vítrea, após o resfriamento (temperatura ambiente). O botão foi pesado, pulverizado e o material recolhido foi novamente pesado. Para o branco analítico no lugar da amostra foi utilizado 15 g de sílica e realizado o mesmo processo acima descrito.

A dissolução do botão de sulfeto de níquel pulverizado foi feita pela adição de 20 mL de ácido clorídrico (HCl) 12 mol L^{-1} , em chapa de aquecimento por cerca de duas horas. O precipitado obtido foi filtrado em papel de filtro (membrana de ester celulose MILLIPORE HA $0,22 \mu\text{m}$) e lavado com água deionizada. Após a secagem do precipitado foi realizada a INAA. Todos os reagentes utilizados foram de grau analítico.

ANÁLISE POR ATIVAÇÃO COM NÊUTRONS INSTRUMENTAL

Os padrões contendo 50 μg de cada um dos EGP e Au foram preparados a partir de uma solução padrão da SPECPURE ALFA AESAR. Os padrões e amostras foram acondicionados em sacos de polietileno e foram submetidos à irradiação com nêutrons no reator IEA-R1m do IPEN/CNEN, São Paulo. Foram realizadas dois tipos de irradiação: 7 min sob um fluxo de nêutrons térmicos de $5.10^{11} \text{ n cm}^{-2}\text{s}^{-1}$ para a determinação de Rh e Pd e, após decaimento de cerca de 10 dias, por 8h, sob um fluxo de $10^{12} \text{ n cm}^{-2}\text{s}^{-1}$ para a determinação de Os, Pt, Ir, Ru e Au. Os radioisótopos utilizados e suas principais características nucleares estão na Tabela 1.

Tabela 1 – Radioisótopos dos EGP e Au e seus dados nucleares.

Elemento	Radioisótopo	Energia (keV)	Tempo de Meia Vida
Rh	$^{104\text{m}}\text{Rh}$	51,4	4,4 min
Pd	$^{109\text{m}}\text{Pd}$	188,9	4,69 min
Os	^{191}Os	129,4	14,6 d
Ir	^{192}Ir	316,5	74,4 d
Pt	^{199}Au	158,3	3,15 d
Ru	^{103}Ru	497,0	38,9 d
Au	^{198}Au	411,8	2,7 d

As medidas da radiação gama foram realizadas com um detetor HPGe, GMX 20190, CANBERRA, com resolução (FWHM) de 1,90 keV para o pico de 1332 keV do ^{60}Co .

DISCUSSÃO DOS RESULTADOS

Os resultados encontrados para a maioria dos elementos analisados estão de acordo com os valores recomendados, conforme pode ser observado na Tabela 2. No material de referência GPt-3, os elementos Au e Ir apresentaram erros relativos de 9 e 7% em relação aos valores recomendados. Os teores obtidos para Pd e Pt foram maiores que os valores recomendados (erros relativos de 54% e 44% respectivamente). Por outro lado, a concentração de ósmio obtida foi menor que a recomendada (erro relativo de 43%). No material geológico de referência GPt-4, um teor médio menor foi observado para estes elementos (erros relativos de 17,5% e 38%, respectivamente). Deve-se observar que, para teores tão baixos (faixa de sub ng g^{-1}), variações maiores são observadas, e que os valores dos materiais de referência analisados são valores

recomendados e não certificados. Para os elementos Rh, Ir, e Au, os valores concordam com os recomendados. Em nenhum dos dois materiais de referência foi possível determinar o Ru.

Tabela 2 – Teores de EGP e Au nos materiais geológicos de referência GPt-3 e GPt-4.

Elemento	Rh	Pd	Os	Ir	Pt	Au	Ru
GPt-3							
Obtido	nd**	7,1±0,6	5,5±0,1	4,0±0,1	9,2±1,5	1,2±0,4	nd
VR*	1,3±0,3	4,6±0,6	9,6±2,0	4,3±0,5	6,4±0,9	1,1±0,1	14,7±2,7
GPt-4							
Obtido	4,7±2,4	49,5±2,8	nd	3,7±0,6	36,0±1,3	3,2±0,1	nd
VR	4,3±0,8	60±9	2,4±0,4	4,7±1,1	58±5	4,3±0,3	2,5±0,2

* VR – valor recomendado

** nd – não detectado

n = 3

Um dos grandes problemas encontrados no procedimento adotado, são as possíveis perdas dos EGP na dissolução do botão de NiS. Um ponto delicado do procedimento é a escolha do tempo de digestão do botão, de modo a se obter a menor concentração de níquel no precipitado, para se evitar a interferência dos radioisótopos produzidos pelo níquel por ativação com nêutrons no espectro de raios gama dos EGP, sem que haja dissolução do resíduo que contém os EGP. Já foi demonstrado (URBAN *et al.*, 1995) que no botão de sulfeto de níquel formam-se inclusões de sulfetos e ligas dos EGP, que podem influir na solubilidade dos EGP e ouro no ácido clorídrico. Também a quantidade de água utilizada na lavagem do precipitado é um fator importante, pois deve haver uma relação ótima entre lavagem do precipitado, para se retirar ao máximo os íons cloreto, que interferem na determinação dos radioisótopos de meia-vida curta, pela formação por ativação com nêutrons, do radioisótopo ^{38}Cl ($t_{1/2} = 37,28$ min) e a dissolução do precipitado.

Para se verificar esses fatores apontados, foram também realizadas análises com botões obtidos a partir de solo dopado com EGP e Au (teor na ordem de 7 ng g^{-1}). O rendimento químico obtido para as condições experimentais utilizadas foi de 76% e 80% respectivamente para Pd e Pt. SUSAN & PARRY (1989) obtiveram um rendimento químico de 75% e 81% para Pd e Pt, respectivamente, em condições experimentais semelhantes a utilizada neste trabalho, na análise do material de referência SARM-7. Estes estudos explicariam os valores menores obtidos, enquanto que os valores mais altos poderiam estar relacionados ao fato de os valores dos materiais geológicos de referência serem recomendados e não certificados.

Na Tabela 3 são apresentados os limites de detecção para os EGP e Au nas condições analíticas empregadas (3σ).

Tabela 3 – Limite de detecção para EGP e Au para os materiais analisados nas condições analíticas empregadas (3σ) (ng g^{-1}).

Rh	Pd	Os	Ir	Pt	Au	Ru
1,4	1	4	0,06	2	0,01	3

Na Figura 1 são apresentados os resultados obtidos na análise dos materiais geológicos de referência analisados, normalizados (Z score) em relação aos valores recomendados (BODE, 1996). Segundo este autor, se $|z| < 3$, o valor obtido deve estar no intervalo de confiança de 99% do valor recomendado.

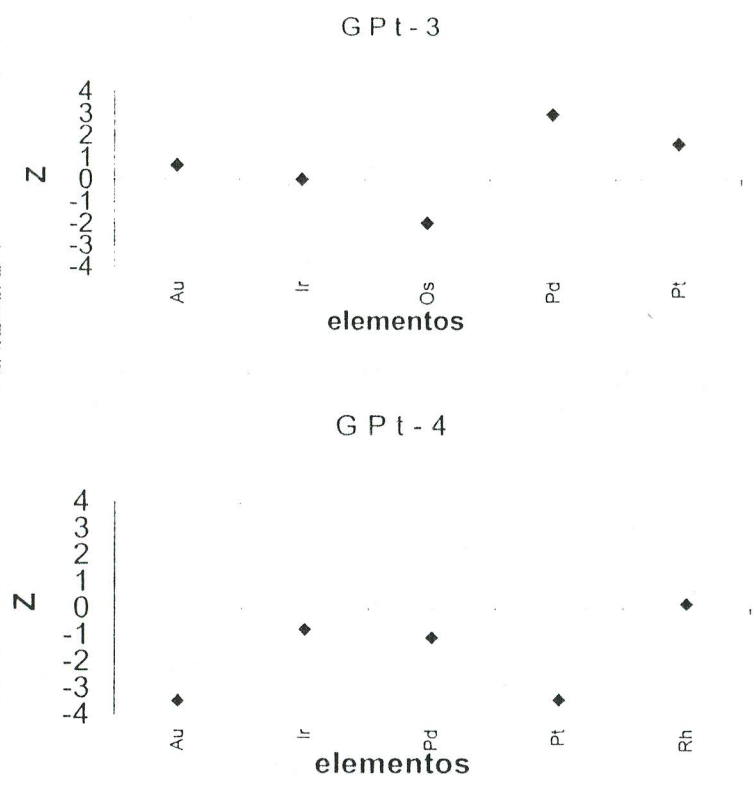


Figura 1 – Gráficos dos resultados normalizados para os valores recomendados dos materiais de referência GPt-3 e GPt-4.

Na determinação de EGP e Au por INAA após fusão coletora com sulfeto de níquel há a possibilidade de interferências espectrais de nuclídeos produzidos por reações secundárias, sendo que para se obter uma melhor sensibilidade há a necessidade de se utilizar um fluxo de nêutrons mais intenso e um maior tempo de irradiação. Interferências mais significativas são notadas para a Pt, com uma interferência provocada pelo decaimento do Au [^{197}Au (n,γ) ^{198}Au (n,γ) ^{199}Au]. A platina é medida pelo radioisótopo ^{199}Au (XIAOLIN *et al.*, 1985).

Nas condições experimentais utilizadas também foram notadas interferências espectrais, na determinação dos elementos de meia-vida curta (não detecção de Rh no GPt-3), provavelmente decorrentes da presença de ^{38}Cl no espectro, proveniente da ativação do cloro do ácido clorídrico utilizado para a dissolução do botão. Este problema poderá ser resolvido aumentando-se a quantidade de água na lavagem do resíduo obtido após a dissolução do botão de sulfeto de níquel.

Foi observado nos espectros analisados uma alta atividade para os radioisótopos ^{57}Ni e ^{65}Ni , proveniente de resíduos de níquel do botão. Esta interferência provavelmente não permitiu a detecção do elemento Ru que, por estar presente em baixa concentração, produziu picos de baixa intensidade que podem ter sido encobertos. Para a solução deste problema um maior tempo de dissolução do botão deverá ser utilizado.

A NAA é bem conhecida por sua exatidão, porém quando se trata da determinação de EGP e Au em teores de ng g^{-1} , os resultados obtidos dependem de vários aspectos ainda não totalmente compreendidos. Entre eles devem ser citados a adequação dos reagentes da fusão coletora à amostra, e possíveis perdas dos EGP que podem ocorrer durante a dissolução do botão de sulfeto de níquel e na filtração do precipitado.

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem à Agência Brasileira de fomento à pesquisa FAPESP (Fundação de Amparo a Pesquisa do Estado de São Paulo) pelo suporte financeiro (Processo No. 00/02118-9).

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ASSIF, M. & PARRY, S.J. (1989) - Elimination of reagent blank problem in the fire-assay pre-concentration of the platinum group elements and gold in nickel- sulphide bead of less than one gram mass. *Analyst*, **114**: 1057-59.
- ASSIF, M. & PARRY, S.J. (1990) - Nickel sulphide fire-assay for collection of the platinum group elements and gold in chromitites using reduced bead size. *Mineral.Petrol.*, **42**: 321-26.
- BODE, P. (1996) - Instrumental and organizational aspects of a neutron activation analysis laboratory. *Interfaculty Reactor Institut, Delft University of Technology, Delft, The Netherlands*, 147 pp.
- MORCELLI, C.P.R. & FIGUEIREDO, A.M.G. (2000) - Determination of iridium at sub ng g⁻¹ levels in geological materials by RNAA. *J.Radional.Chem.*, **244**(3), pp. 619-21.
- ODDONE, M.; MELONI, S. & VANNUCCI, R. (1990) - An accurate procedure for the determination of low levels of platinum group elements in standard materials by neutron activation analysis. *J.Radional.Chem.*, **142**(2), pp. 489-97.
- PING, K. & CHIFANG, C. (1989) - A new quantitative radiochemical separation procedure to determine Ir at 10⁻¹² g/g level in geological samples by a long chain primary amine extraction. *J.Radional.Chem.*, **130**(2), pp. 321-31.
- STOCKMANN, H.W. (1983) - Neutron determination of noble metals in rocks a rapid radiochemical separation based on tellurium coprecipitation. *J.Radional.Chem.*, **78**(2), pp. 307-17.
- XIAOLIN, L.; CHUNHAN, T.; JIEQING, Z. & JIAOHUA, X. (1995) - Interference by neutron induced second order nuclear reaction in activation analysis of platinum group elements after nickel sulphide fire-assay preconcentration. *J.Radional.Chem...*, **198**(2), pp. 385-92.
- URBAN, H.; ZEREINI, F.; SKERSTUPP, B. & TARKIAN, M. (1995) - Comparison between the use of sodium and lithium tetraborate in platinum group element determination by nickel sulphide fire-assay. *Geostand.Newsl.*, **18**(1), pp. 105-9.