

# DETERMINAÇÃO DE IRÍDIO A NÍVEIS DE SUB-PPB EM ROCHAS POR ATIVACÃO NEUTRÔNICA

Cláudio A. Nogueira e Ana Maria G. Figueiredo

Supervisão de Radioquímica - TFR  
Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares - IPEN-CNEN-SP  
Caixa Postal 11049  
CEP 054220-970 - São Paulo - SP

## ABSTRACT

A rapid and sensitive neutron activation method for the determination of iridium in rocks is described. The procedure consisted of thermal irradiation of about 1 g of the sample, followed by sinter with sodium peroxide, precipitation with tellurium, and high resolution gamma ray spectrometry with an hyperpure Ge detector. The procedure was evaluated by the analysis of the certified reference materials W-1 (United States Geological Survey) and UMT-1 (Canadian Centre for Mineral and Energy Technology). The detection limit for the analytical conditions employed, in the analysis of W-1, was 0,006 ng g<sup>-1</sup>. The developed method was applied to the analysis of the reference material GXR-5 (United States Geological Survey), which do not have any reported value for Ir concentration.

## INTRODUÇÃO

Os elementos irídio, platina, paládio, ósmio, rutênio e ródio quando associados são chamados de elementos do grupo da platina (EGP). Quando são considerados os elementos Au e Ag, o grupo passa a ser denominado de metais nobres.

Atualmente, o interesse na determinação dos EGP tem sido muito grande devido à sua crescente utilização industrial e em estudos científicos. Os usos mais comuns dos EGP se referem à produção de jóias, como catalisadores e como investimento. O irídio, em particular, tem usos na indústria de produtos elétricos e eletrônicos, no refino de petróleo como catalisador e na fabricação de cadinhos especiais.

A determinação de irídio tem despertado particular interesse depois que estudos nas camadas sedimentárias marcando a interface Cretáceo-Terciário revelaram concentrações anômalas de irídio, que foram interpretadas como resultantes de uma causa externa, isto é, um impacto meteorítico<sup>[1]</sup>. Observou-se que aerossóis vulcânicos emitidos durante as erupções de Kilauea, Hawaii, eram

altamente enriquecidos em irídio. Dados geoquímicos e termodinâmicos sugerem que o irídio pode ser liberado pelos vulcões como fluoretos voláteis ou compostos oxi-fluoretos. A partir dessas considerações, surgiu a hipótese de que a anomalia de irídio na interface Cretáceo-Terciário possa ser relacionada a uma causa interna, isto é, a atividade de vulcões associados a “hot-spots” que produzam magma com um alto teor de flúor<sup>[2]</sup>.

Na crosta terrestre, o Ir se caracteriza por uma abundância extremamente baixa e distribuição heterogênea. Essas características, associadas à alta resistência deste metal ao ataque por reagentes químicos, faz com que especial decomposição da amostra, uma pré-concentração dos EGP e uma técnica de medida sensível que possa medir com exatidão as concentrações elementares, estejam disponíveis para a sua determinação quantitativa seja possível.

As técnicas analíticas usualmente empregadas para as medidas dos teores de EGP, pelo fato de serem muito sensíveis, são a espectrometria de absorção atômica (ASS), a espectrometria de emissão atômica com fonte de plasma induzido (ICP-AES), a análise por ativação com nêutrons (AAN), que é objeto de estudo deste trabalho, e mais recentemente, a espectrometria de massa com fonte de plasma induzido (ICP-MS).

O método mais clássico para dissolução de amostra e pré-concentração do Ir, e dos outros EGP, é o “fire assay” que consiste na fusão da amostra em presença de um coletor para esses elementos (PbO ou NiS). Entretanto esta técnica apresenta algumas limitações que devem ser consideradas: o grau de pureza dos reagentes utilizados, a alta dependência entre o resultado das análises e o conhecimento prévio da composição química e mineralógica da matriz a ser analisada e a dificuldade na recuperação total dos EGP. Nas determinações de irídio, por exemplo, é necessária a adição de uma certa quantidade de ouro para que a sua recuperação seja melhorada. Estas dificuldades tornam o “fire assay” um procedimento analítico mais lento, caro e complexo que o desejado. Desta forma outras metodologias têm sido pesquisadas como opção ao “fire assay”.

No presente trabalho, apresenta-se um método de determinação de irídio por análise por ativação com nêutrons, que consiste numa modificação de um trabalho prévio<sup>[3]</sup> que visou a determinação de Au, Pd, Pt e Ir. O procedimento proposto é baseado na irradiação da amostra com nêutrons térmicos, posterior ataque da amostra por meio de uma sinterização com peróxido de sódio e precipitação com telúrio metálico. As alterações na metodologia anteriormente desenvolvida foram: um aumento na quantidade de amostra irradiada (de 250 mg para 1 g) e também um aumento nos tempos de irradiação e de decaimento até o início do processamento químico. Estas alterações objetivaram um aumento na atividade específica do irídio e conseqüentemente um aumento na sensibilidade para a determinação desse elemento.

A nova metodologia proposta foi testada quanto à sua exatidão e precisão pela análise dos materiais geológicos de referência W-1 (United States Geological Survey) e UMT-1 (Canadian Centre for Mineral and Energy Technology), que possuem valores conhecidos para a concentração de irídio. Também foi analisado o material geológico GXR-5 (United States Geological Survey) que não possui valores certificados para este elemento.

## PARTE EXPERIMENTAL

**Preparação da solução padrão de Ir:** Preparou-se uma solução de concentração 4,13 µg/mL a partir da dissolução do IrCl<sub>4</sub> em HNO<sub>3</sub> 1 M. Tomou-se uma alíquota de 50 µL desta solução que foi pipetada em papel de filtro Whatman 40 de cerca de 1 cm<sup>2</sup> sob lâmpada de raios infravermelhos. Depois de secos foram acondicionados em envelopes de polietileno e envoltos em papel alumínio para a irradiação.

**Preparação da solução de carregador de Ir:** A partir do mesmo composto utilizado para a preparação do padrão, foi preparada uma solução de 0,5 mg/mL de Ir. Aliquotas de 0,1 mL foram adicionadas a todos os procedimentos radioquímicos.

**Preparação da amostra para a irradiação:** Os materiais geológicos utilizados nas análises não sofreram nenhum tratamento prévio, pois já se encontravam pulverizados (100-200 mesh). Cerca de 1 g da rocha foi pesado em envelope de alumínio igual ao utilizado para o padrão. Amostra e padrão foram inseridos em cilindros de alumínio próprios para uso no reator IEA-R1 do IPEN e irradiado por um período de 16 horas sob um fluxo de nêutrons térmicos de  $10^{12} \text{ n cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$ .

**Processamento químico da amostra:** Cerca de 20 dias após o final da irradiação transferiu-se a amostra para um cadinho de níquel, que continha o carregador já seco, onde adicionou-se 2 g de peróxido de sódio. Fez-se a mistura da amostra com o peróxido de sódio e logo após adicionou-se mais 1 g de peróxido sobre a mistura.

O cadinho foi tampado e levado a uma mufla fria. A mufla foi aquecida até 200°C e permaneceu nesta temperatura durante 40 minutos. Após este período elevou-se a temperatura até 500°C e esta foi mantida por 1,5 horas.

Ao término da sinterização, retirou-se o cadinho da mufla e aguardou-se cerca de 2 minutos para o seu resfriamento. Decorrido este período, levou-se o cadinho para um bequer de 500 mL de capacidade e adicionou-se cerca de 100 mL de água aquecida a 50°C e 10 mL de  $\text{HNO}_3$  1 M.

O cadinho e sua tampa foram lavados com água destilada e retirados do béquer, onde adicionou-se 1 mL de HF. O béquer foi levado a uma chapa de aquecimento para a realização da precipitação do Ir com telúrio metálico, que é baseada no procedimento proposto por Stockman<sup>[4]</sup>.

O béquer contendo a solução amostra foi levada à fervura e adicionou-se 2 mL de uma solução de 1 mg/mL de telúrio metálico que foi preparada por dissolução de telúrio metálico em água régia. A seguir, foram adicionados 10 mL de solução 1M de cloreto de estanho (II) recém preparada até a precipitação de um fino pó de telúrio metálico. A solução foi levada a fervura por 5 minutos. O precipitado foi filtrado em papel Millipore tipo RA, a vácuo. O precipitado foi lavado com HCl 1 M. O papel de filtro foi seco sob lâmpada de raios infravermelhos.

**Medida da radiação gama:** As medidas foram realizadas em um sistema de espectrometria gama constituído de um detector de Ge hiperpuro ORTEC, ligado a um microcomputador PS2 da IBM que possui uma placa ACE CARD de 8000 canais da marca ORTEC além de eletrônica associada (amplificador e fonte de alta tensão). A análise dos espectros foi feita por meio de um programa desenvolvido na Supervisão de Radioquímica, que localiza os picos, determina seus centróides, calcula suas energias em keVs e a área de cada pico. O radioisótopo utilizado nas análises foi o  $^{192}\text{Ir}$  que possui uma meia-vida de 73,83 dias e principais energias de raios gama de 316,5 keV e 467,9 keV.

## RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os resultados para os materiais de referência W-1, UMT-1 e GXR-5, assim com os valores propostos na literatura, são apresentados na tabela 1.

Pode-se observar uma boa concordância entre os valores propostos na literatura e os obtidos, quando se considera a faixa de concentração em que se está trabalhando. Pode-se verificar também, que o desvio padrão relativo não foi superior a 10 %, o que mostra a reprodutibilidade do método.

O limite de detecção (LD) do método, calculado a partir da análise do material de referência W-1, foi de 0,006 ng/g. Esse limite foi calculado segundo a definição da IUPAC (International Union of Pure and Applied Chemistry), onde o LD é um número expresso em unidades de concentração, que descreve a menor concentração do elemento que pode ser determinada como sendo aquela que

difere estatisticamente do branco analítico. No caso de medidas de radioatividade, esse valor corresponde a 3 vezes o desvio padrão da área medida para a radiação de fundo na região de interesse no espectro de raios gama. Verifica-se que o valor obtido é inferior a outros apresentados na literatura para a determinação de irídio por diversas técnicas<sup>[5]</sup>.

Tabela 1 Concentração de Iridio nos Materiais Geológicos W-1, UMT-1 e GXR-5 (ppb)

Material Analisado	Valores Obtidos	Valores Certificados
UMT-1	$7,0 \pm 0,6$	$8,8 \pm 0,6^{[6]}$
W-1	$0,21 \pm 0,02$	$0,28^{[7]}$
GXR-5	$0,046 \pm 0,007$	—

Diante dos bons resultados obtidos inicialmente, pretende-se dar continuidade a esse estudo, visando a aplicação do método à análise de Ir em outros tipos de matrizes.

A metodologia proposta é relativamente simples e apresenta sensibilidade adequada ao estudo de anomalias de irídio, já que na interface Cretáceo-Terciário a concentração deste elemento é normalmente da ordem de ppb.

#### REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

[1] ALVAREZ, I.W.; ALVAREZ, W.; ASARO, F.; MICHEL, H.V. Extraterrestrial cause for the cretaceous-tertiary extinction. *Science*, 208:1095-108, 1980.

[2] TOUTAIN, J.P. & MEYER, G. Iridium-bearing sublimates at a hot-spot volcano (Piton de la Fournaise, Indian Ocean). *Geophysical Research Letters*, 16 (12): 1391-4, 1989.

[3] NOGUEIRA, C.A. & FIGUEIREDO, A.M.G. Radiochemical neutron activation analysis of Pt, Pd, Ir and Au in selected geological reference materials. A comparison of procedures based on aqua regia leach and sodium peroxide sinter. *Analyst*, no prelo.

[4] STOCKMAN, H.W. Neutron activation determination of noble metals in rocks: a rapid radiochemical separation based on tellurium coprecipitation. *J. Radioanal. Chem.*, 78(2): 307-17, 1983.

[5] JUVONEN, R.; KELLIO, E.; LAKOMAA, T. Determination of precious metals in rocks by inductively coupled plasma mass spectrometry using nickel sulfide concentration. Comparison with other pre-treatment methods. *Analyst*, 119: 617-21, 1994.

[6] CANADA CENTRE FOR MINERAL AND ENERGY TECHNOLOGY. Additional certified elements. Ottawa: 1994.

[7] GOVINDARAJU, K. Compilation of working values and sample description for 272 geostandards. *Geostand. Newsl.*, 13, Special Issue: 1-113, 1989.

# DETERMINAÇÃO DE MICROMINERAIS EM FONTES DE FÓSFORO FORNECIDAS A ANIMAIS POR ATIVAÇÃO COM NÊUTRONS

Maria José A. Armelin, Clara S. Mori, José Cleto da Silva\*

Divisão de Radioquímica  
Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares - IPEN-CNEN/SP  
Caixa Postal 11049, 05422-9770, São Paulo, SP, Brasil

\*Divisão de Ciências Animais  
Centro de Energia Nuclear na Agricultura - CENA  
Caixa Postal 96, 13418-260, Piracicaba, SP, Brasil

## ABSTRACT

Instrumental neutron activation analysis (INAA) was applied to determine the elements Ca, Co, Cr, Cu, Eu, Fe, K, La, Mg, Mn, Na, P, Sb, Sc and Zn in four phosphatic supplementation samples. Analysis of variance, Tukey's and Sheffe's test were applied to certify the homogeneity of the sub-samples (200 mg). In general, the precision of the method was lower than 15%. The phosphatic supplementation samples analyzed can be considered adequate to feed into animals in relation to mineral composition.

## INTRODUÇÃO

A deficiência e o desequilíbrio mineral em solos e forragens têm sido considerados os maiores responsáveis pela baixa produção e problemas de reprodução animal nas regiões tropicais. (1).

Dentre essas deficiências a de fósforo é a que causa os maiores prejuízos econômicos. Por esse motivo, vários autores vem estudando o efeito da suplementação fosfática e a disponibilidade biológica do fósforo nos alimentos, visando aumentar os lucros da atividade agropecuária. Contudo é importante conhecer a composição mineral das fontes de fósforo utilizadas para amenizar essa deficiência, evitando que o fornecimento de uma fonte inadequada venha acarretar contaminação de outros minerais tanto no animal, como também, no meio ambiente.

No presente trabalho foram determinados, usando o método de ativação com neutrons instrumental, os elementos: Ca, Cr, Co, Cu, Eu, Fe, K, La, Mg, Mn, Na, P, Sb, Sc, e Zn em quatro amostras de suplementação fosfática fornecidas junto com o alimento para um grupo definido de carneiros. Para análise, as amostras foram moídas até granulometria maior que 80 mesh. Para comprovar a homogeneidade das subamostras (~200mg) aplicaram-se a análise de variancia e os testes estatísticos propostos por Tukey e Sheffé (2-3)

## PARTE EXPERIMENTAL

**Preparação do Material para Análise.-** Quatro amostras de suplementação fosfática, designadas por: F1, F2, F3, F4, pesando aproximadamente 1,5Kg cada, foram fornecidas pela