



**ANÁLISE ESPECTROGRÁFICA DE COBRE, FERRO, CHUMBO, ZINCO
E OURO EM PRATA METÁLICA DE ALTA PUREZA.**

Antonio Roberto Lordello e Ronald Poltronieri Tognini

**PUBLICAÇÃO IEA 411
CEQ 57**

MARÇO/1978

**ANÁLISE ESPECTROGRÁFICA DE COBRE, FERRO, CHUMBO, ZINCO
E OURO EM PRATA METÁLICA DE ALTA PUREZA.**

Antonio Roberto Lordello e Ronald Poltronieri Tognini

**COORDENADORIA DE ENGENHARIA QUÍMICA
(CEQ)**

**INSTITUTO DE ENERGIA ATÔMICA
SÃO PAULO - BRASIL**

APROVADO PARA PUBLICAÇÃO EM OUTUBRO/1975

Eng.º Roberto N. Jafet — Presidente
Prof. Dr. Emilio Mattar — Vice-Presidente
Prof. Dr. José Augusto Martins
Prof. Dr. Milton Campos
Eng.º Helcio Modesto da Costa

SUPERINTENDENTE

Prof. Dr. Rômulo Ribeiro Pieroni

INSTITUTO DE ENERGIA ATÔMICA
Caixa Postal 11.049 (Pinheiros)
Cidade Universitária "Armando de Salles Oliveira"
SÃO PAULO — BRASIL

NOTA: Este trabalho foi conferido pelo autor depois de composto e sua redacção está conforme o original, sem qualquer correção ou mudança.

ANALISE ESPECTROGRAFICA DE COBRE, FERRO, CHUMBO, ZINCO E OURO EM PRATA METALICA DE ALTA PUREZA.

Antonio Roberto Lordello e Ronald Poltronieri Tognini

RESUMO

Descreve-se um método espectrográfico para a determinação de cobre, ferro, chumbo, zinco e ouro em prata metálica de elevada pureza, na escala de 5 a 1000 μg elemento/g Ag, aproximadamente. O nitrato obtido por dissolução da prata metálica com ácido nítrico é misturado com grafita na proporção (massa/massa) de 4:1, respectivamente. A grafita utilizada deve conter 10% NaCl. Aliquotas de 120 ng de mistura são excitadas em um arco de corrente contínua de 10 ampères. Os coeficientes de variação calculados indicam um erro relativo médio de aproximadamente 15%.

INTRODUÇÃO

Os trabalhos encontrados na literatura, referentes a determinação espectrográfica de certas impurezas ao nível de traços em prata metálica, são relativamente raros. Bell e Jedlicka⁽²⁾ apresentam um método para a determinação semiquantitativa de Cu, Pb, Sn, Cd, Bi, Ni, Al, Fe, Mg e Cr em prata e nitrato de prata na escala de concentrações de 0,00005 a 0,005%; as amostras, após dissolução, são tratadas com ácido clorídrico para precipitar a prata na forma de cloreto de prata; o precipitado de AgCl é separado por filtração e os filtrados, aos quais se adiciona grafita de alta pureza, são evaporados e secos.

O caminho mais simples para a determinação de impurezas em prata metálica seria utilizar a amostra, na forma de vareta ou bastão, como auto eletrodo. A maior dificuldade, entretanto, reside na preparação dos padrões, que devem ser fundidos na forma de barras metálicas. Usando esta técnica, Babaeva e Lapir⁽¹⁾ determinaram Pt e Pd em prata metálica, na escala de concentrações de 0,00005 a 0,2%.

Na impossibilidade de se dispor de padrões metálicos de prata, o caminho mais viável, para realizar uma análise dessa natureza, é dissolver convenientemente a amostra e usá-la como carga, no eletrodo, a própria solução. O uso do sal de prata correspondente, na forma sólida, é uma alternativa.

OBJETIVO

O presente trabalho foi desenvolvido inicialmente com a finalidade de se estabelecer um método espectrográfico para a determinação de cobre, ferro, chumbo, zinco e ouro em prata metálica de alta pureza, destinada a fabricação, no País, de alguns tipos de filme, fotográficos. A aplicação do método pode ser estendida também a análise daqueles elementos em nitrato de prata.

MÉTODO UTILIZADO

Dissolve-se a prata metálica com um mínimo de ácido nítrico concentrado. Faz-se uma mistura da solução de nitrato de prata com grafita de pureza espectrográfica, obedecendo-se a proporção (massa/massa) de 4 partes de prata para 1 parte de grafita. A grafita utilizada é preparada previamente e deve conter 10% de cloreto de sódio.

A massa, obtida por evaporação da mistura nitrato de prata-grafita, e homogeneizada e se encontra pronta para o processo espectrográfico. Aliquotas de 120 mg são transferidas para os ânodos de grafita e perfuradas com um estilete de aço inoxidável; os eletrodos são do tipo "Scribner Mullin", utilizados na técnica da destilação fracionada com carreadores⁽³⁾. A excitação é feita em um arco de corrente contínua de 10 amperes.

PREPARAÇÃO DOS PADRÕES

As soluções padrões foram preparadas com AgNO_3 , CuO , PbO e ZnO de procedência da Johnson Matthey Chem. Ltd. e com Fe reduzido p.a. Merck.

A solução padrão concentrada contém 1% Cu, Fe, Pb e Zn sobre a matriz Ag; a concentração desta solução é de 40 mg (Ag + impurezas)/ml. Por diluições sucessivas, com uma solução matriz de nitrato de prata (200 mg Ag/ml), prepararam-se os padrões de 0,1 e 0,05% de elemento/Ag, também na concentração de 40 mg (Ag + impurezas)/ml. Os padrões de 100, 50, 20, 10, 5 e 1 μg elemento/g Ag foram obtidos na concentração de 80 mg (Ag + impurezas)/ml solução, por diluições com a mesma solução matriz.

Paralelamente, fez-se uma mistura de NaCl e grafita na proporção de 1:9, respectivamente. O cloreto de sódio, em solução, e adicionado sobre a grafita. Após secagem, a mistura é homogeneizada em almofariz de ágata. Esta grafita é utilizada na preparação dos padrões de ouro.

Prepararam-se os padrões de ouro pela mistura (sólido/sólido) de cloroaurato de amônio, de procedência da Johnson Matthey, com a grafita que contém 10% de cloreto de sódio. Assim, foram obtidos padrões contendo 40 000, 4 000, 2 000, 400, 200, 100, 40, 20 e 4 μg Au/g grafita.

Obtiveram-se os padrões finais pela mistura dos padrões de Au/grafita com as soluções de Cu, Fe, Pb, Zn/Ag, obedecendo-se a proporção (massa/massa) de 1:4, respectivamente. Homogeneizou-se, após secagem, cada um dos padrões em almofariz de ágata.

PREPARAÇÃO DAS AMOSTRAS

Dissolvem-se as amostras de prata metálica com um mínimo de ácido nítrico concentrado e completa-se com água a um volume conhecido. Em seguida, mistura-se esta solução com grafite-NaCl, segundo a proporção (massa/massa) de 4 partes de prata para 1 parte de grafite-NaCl. Homogeneiza-se, após secagem sob lâmpada infravermelha, a mistura padrão em almofariz de ágata. O elemento ouro não é dissolvido pelo ácido nítrico e poderá estar presente na forma de uma suspensão coloidal, a qual será fixada pela grafita, juntamente com a prata.

VOLATILIZAÇÃO DAS IMPUREZAS

Com a finalidade de se estabelecer racionalmente os tempos de exposição e de pré-exposição, foi realizado um ensaio de placa móvel, com registro do espectro durante 80 segundos, divididos em intervalos de 5 segundos cada. Utilizou-se, neste ensaio, o padrão de 50 μg impurezas/g Ag.

A maior parte dos elementos apresentou um máximo de volatilização até 30-35 segundos. Com base nos resultados obtidos, estabeleceu-se um tempo de queima de 30 segundos, sem pré-exposição. Posteriormente, verificou-se uma falta de reprodutibilidade, provavelmente devida à queima irregular durante os primeiros segundos. Introduziu-se, então, um tempo de pré-arco de 5 segundos e um tempo de exposição de 30 segundos; em consequência, houve uma sensível diminuição do erro relativo.

A norma adotada de uma pré-exposição de 5 segundos ocasionou uma perda em sensibilidade, pois a maior parte dos elementos considerados apresenta uma volatilização mais intensa durante os

5-10 primeiros segundos de queima. Todavia, o único elemento que teve sua escala útil de concentrações prejudicada foi o zinco, que passou a ser determinado a partir de 50 µg/g ao invés dos 20 µg/g iniciais.

Os cinco elementos estudados foram divididos em dois grupos. Em um deles determina-se o cobre; os restantes estão no segundo grupo. O motivo desta divisão se deve ao fato de que a linha analítica de cobre utilizada, de comprimento de onda 3247,54 Å, é muito intensa, havendo a necessidade de se utilizar um filtro óptico adequado.

EQUIPAMENTOS E CONDIÇÕES EXPERIMENTAIS

GRUPO I: Determinação de Pb, Fe, Au e Zn

Espectrografo: montagem tipo Ebert de 3,4 m, série 70 3000, da Jarrell Ash Co.

Rede de Difração: 15 000 linhas/polegada, com dispersão linear recíproca de 5 Å/mm na primeira ordem do espectro.

Posição da Rede: 10 00, abrangendo comprimentos de onda de 2300 a 3500 Å, aproximadamente, na 2ª ordem do espectro.

Máscara sobre a Rede: 3 cm de abertura x 10 cm de comprimento.

Fenda: 10 µ de largura x 2 mm de altura.

Filtro óptico: nenhum.

Pré-exposição: 5 segundos.

Exposição: 30 segundos.

Eletrodos: Ânodo AGKSP 9066, Union Carbide Corporation
Cátodo AGKSP L 4036, *idem*
Pedestal AGKSP 9068, *idem*

Corrente: 10 amperes, arco de corrente contínua estabilizada para 230 volts.

Carga no Ânodo: 120 mg, perfurados com estilete de aço inoxidável.

Distância entre os Eletrodos: 4 mm.

Emulsão Fotográfica: 2 placas "Kodak Spectrum Analysis nº 1".

Processamento Fotográfico: revelador D 19, três minutos a 18°C.

GRUPO II: Determinação de Cu.

Filtro Óptico: "Seven Step Filter", sexto escalão (11,9% de transmitância).

Outras Condições - idênticas ao grupo I

CURVAS ANALÍTICAS

Constróem-se as curvas analíticas pela queima dos padrões, segundo as condições experimentais mencionadas anteriormente. As linhas analíticas empregadas, as escalas de concentração e os coeficientes de variação acham-se representados na Tabela I. As figuras 1 e 2 reproduzem as curvas analíticas ou de trabalho obtidas.

Tabela I

Linhas analíticas, escalas de concentrações e coeficientes de variação

Elemento	Comprimento de onda (Å)	Escala de Concentrações (µg elemento/g Ag)	Coefficientes de Variação (%)
Fe	2483,27	8 · 1000	15,9
Au	2675,95	5 · 1000	14,7
Pb	2833,06	5 · 1000	13,6
Zn	3345,02	50 · 1000	16,6
Cu	3247,54	8 · 500	13,0

CONCLUSÃO E DISCUSSÃO

Determinaram-se os elementos Fe, Au, Pb, Zn e Cu por pedido e sugestão da "Companhia Brasileira de Filmes Sakura", em uma amostra de prata enviada pela referida Companhia. Outros elementos poderão ser, eventualmente, estudados e determinados pelo mesmo método.

Utilizou-se a mistura tampão grafita 10% NaCl com a finalidade de se conseguir, além de uma maior estabilidade do arco elétrico, um efeito carreador adicional, proveniente do cloreto de prata formado pela reação do cloreto de sódio com o nitrato de prata.

Os coeficientes de variação indicam um erro relativo médio de aproximadamente 15%.

O emprego de um método semelhante ao desenvolvido por Bell e Jadlicka⁽²⁾ permitiria o trabalho em escalas mais baixas de concentrações. Tal método se baseia em um processo de pré-concentração, em que a prata é precipitada na forma de cloreto e a solução, contendo as impurezas, é evaporada em uma matriz de grafita. Não se afasta, todavia, a possibilidade de uma coprecipitação dos elementos impurezas com o cloreto de prata. O método aqui descrito evita aquele inconveniente.

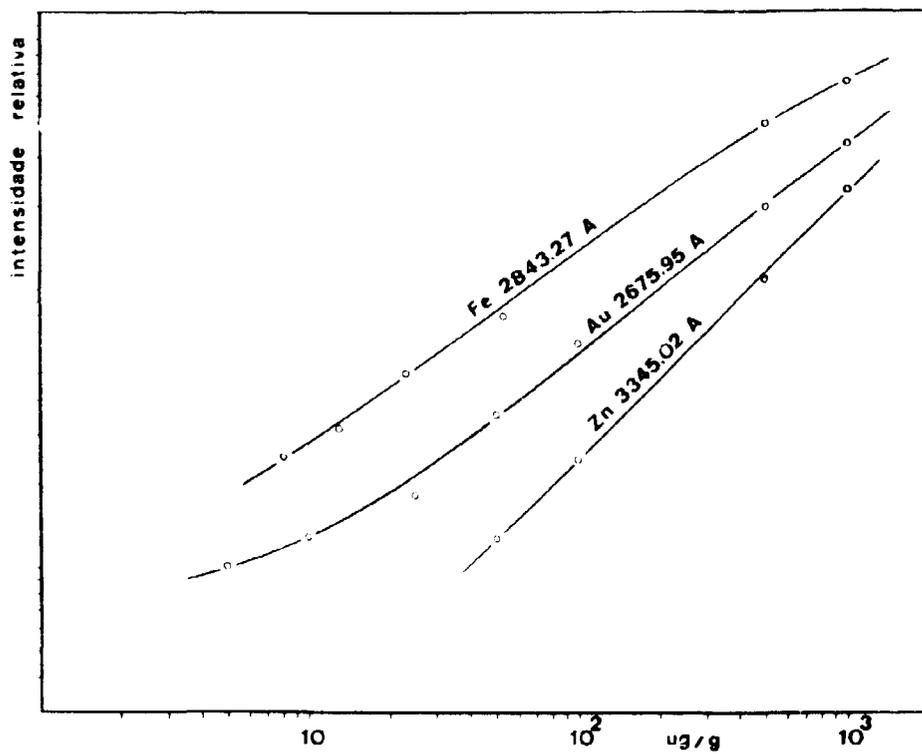


Figura 1 - Curvas Analíticas Determinação de Fe, Au e Zn em prata metálica

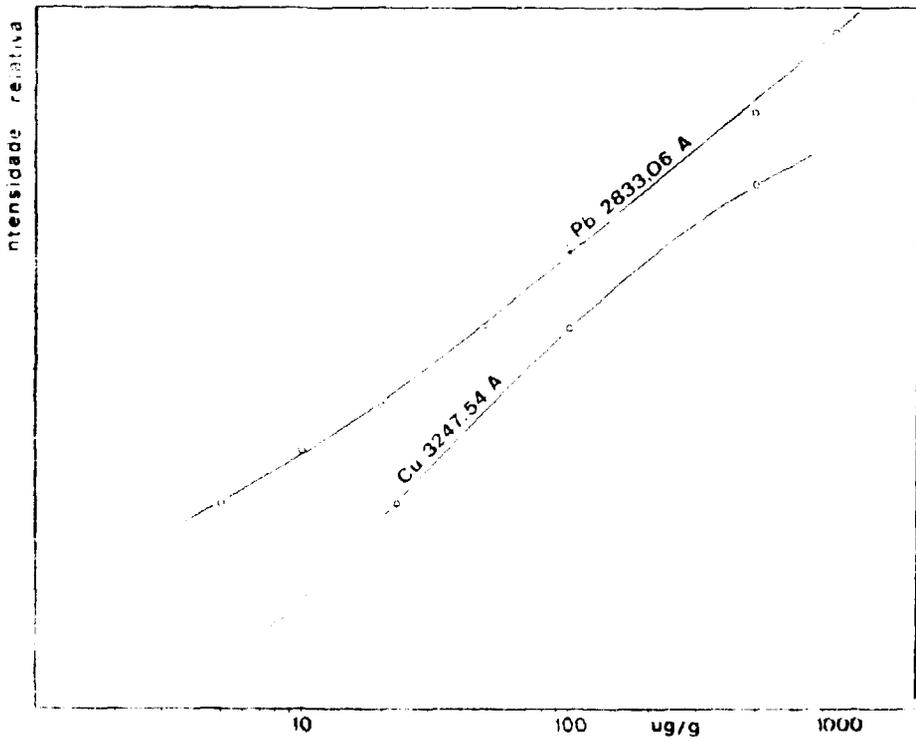


Figura 2 — Curvas Analíticas Determinação de Pb e Cu em prata metálica

ABSTRACT

A spectrographic method is described for the determination of copper, iron, lead, zinc and gold in metallic silver covering the range from 5 to 1000 ppm. The corresponding silver nitrate is obtained by a nitric acid dissolution of the sample. A 4:1 ratio of silver nitrate to graphite is used, being the latter a mixture of 9 parts graphite and 1 part sodium chloride. The proper electrodes are loaded with 120 mg samples and the excitation is carried out in a d.c. arc at 10 amperes. The average coefficient of variation amounts to \pm 15%.

* -

AGRADECIMENTO

Os autores agradecem ao Dr. Alcides Abrão, Coordenador Geral da Coordenadoria de Engenharia Química do Instituto de Energia Atômica, pelas sugestões recebidas e valiosa colaboração no desenvolvimento do presente trabalho.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- 1 BABAEVA, A. V. & LAPIN, E. S. Spectral determination of small quantities of Pt and Pd in refined silver. *Izvest. Sektora Platiny i Drugikh Blagorod. Metal. Inst. Obshchei i Neorg. Khim. Akad. Nauk S. S. S. R.* N° 23, 97-100 (1949) apud *Nucl. Sci. Abstr.*, Oak Ridge, Tenn., 45: 1908, 1951.
- 2 BELL, R. H. & JEDLIČKA, C. A. Suggested method for spectrochemical analysis of metallic silver and silver nitrate by the powder d.c. arc technique. In: AMERICAN SOCIETY FOR TESTING MATERIALS, Committee E 2 on Emission Spectroscopy, Philadelphia, Pa. *Methods for emission spectrochemical analysis*, 3 ed. Philadelphia, Pa., 1960 (E 2 SM 11.5) p. 575-6.
- 3 DEPPE, A. L. & LORDELLO, A. R. *Análise espectrográfica semiquantitativa de impurezas correntes em compostos de urânio*. São Paulo, Instituto de Energia Atômica, 1971 (IEA 246).

