

BR8409419

# COMISSÃO NACIONAL DE ENERGIA NUCLEAR

CNEN/SP

## DETERMINAÇÃO DE MERCÚRIO AO NÍVEL DE PARTES POR BILHÃO EM AÇO POR ANÁLISE POR ATIVAÇÃO COM SEPARAÇÃO QUÍMICA

Célia Silva Requejo

PUBLICAÇÃO IPEN 56  
IPEN - Pub - 56

FEVEREIRO/1983

**PUBLICAÇÃO IPEN 56**

**IPEN - Pub - 56**

**FEVEREIRO/1983**

**DETERMINAÇÃO DE MERCÚRIO AO NÍVEL DE PARTES POR BILHÃO EM  
AÇO POR ANÁLISE POR ATIVAÇÃO COM SEPARAÇÃO QUÍMICA**

**Célia Silva Requejo**

**DEPARTAMENTO DE FÍSICA E QUÍMICA NUCLEARES  
TFR**

**CNEN/SP  
INSTITUTO DE PESQUISAS ENERGÉTICAS E NUCLEARES  
SÃO PAULO**

Série PUBLICAÇÃO IPEN

INIS Categories and Descriptors

B11

ACTIVATION ANALYSIS  
CHEMICAL ANALYSIS  
INTERFERENCE  
IRRADIATION  
MERCURY  
RADIOMETRIC ANALYSIS  
SELENIUM  
SEPARATION PROCESSES  
STEEL  
THERMAL NEUTRONS

---

Recebido em Junho de 1982.

Aprovado para publicação em Outubro de 1982.

Nota: A redação, ortografia, conceitos e revisão final são de responsabilidade do Autor.

# DETERMINAÇÃO DE MERCÚRIO AO NÍVEL DE PARTES POR BILHÃO EM AÇO POR ANÁLISE POR ATIVAÇÃO COM SEPARAÇÃO QUÍMICA

Célia Silva Raquejo

## RESUMO

A determinação de mercúrio por análise por ativação em aço sofre interferência do radioisótopo de selênio ( $^{75}\text{Se}$ ). Além disso, por causa das altas atividades dos radioisótopos que se formam a partir dos elementos constituintes da amostra, é necessário fazer uma separação radioquímica.

Adotou-se um procedimento baseado na destilação dos brometos de mercúrio e selênio, seguida da precipitação de selênio sob a forma elementar, e do sulfeto de mercúrio a partir da solução já isenta de selênio, sessenta horas depois do término da irradiação com nêutrons térmicos.

Foi feito um teste do procedimento químico com traçador radioativo que indicou que a recuperação do mercúrio é de 99,2% com um coeficiente de variação de 2,7%.

## INTRODUÇÃO

A análise por ativação instrumental nem sempre é aplicável à determinação de elementos que se encontram em concentrações baixas. As atividades induzidas nos elementos componentes da matriz interferem, com frequência, na medida das atividades dos micro-constituintes, tornando-se necessário, por este motivo, realizar separações químicas a fim de que as determinações dos micro-constituintes possam ser feitas.

Este é o caso do trabalho presente cujo objetivo foi detectar a presença de mercúrio, ao nível de partes por bilhão, em amostras de aço.

Irradiando um pedaço do material em análise com nêutrons térmicos, obtiveram-se os radioisótopos que possuem meias vidas médias e longas de alguns elementos constitutivos da amostra que são os seguintes: cromo, cobalto, molibdênio, tungstênio e cobre.

Considerando as interferências que existem entre os picos de energias características dos espectros de raios gama dos radioisótopos  $^{187}\text{W}$  (61 a 71 keV) e  $^{197}\text{Hg}$  (69 a 77 keV) por um lado, e  $^{75}\text{Se}$  (280 keV) e  $^{203}\text{Hg}$  (279 keV), por outro, é indispensável separar, quimicamente, o mercúrio dos elementos tungstênio e selênio, para a determinação do primeiro.

No presente trabalho foi adaptado, para as condições de análise do material em questão, um procedimento de separação radioquímica do mercúrio. O procedimento baseia-se na destilação dos brometos de mercúrio e selênio seguida da precipitação do selênio sob a forma elementar e do sulfeto de mercúrio, a partir da solução já isenta de selênio.

Segundo Gorsuch<sup>(4)</sup>, alguns compostos de mercúrio volatilizam pouco acima de 60°C, motivo pelo qual o processo químico deve ser realizado em sistema fechado.

## PARTE EXPERIMENTAL

### 1 – Equipamento

Utilizou-se um detector de Ge-Li marca Ortec, modelo nº 8001-1022 V, Vip 10, com resolução de 3,4 keV para os ftons de 1,33 MeV do espectro de raios gama do  $^{60}\text{Co}$ , acoplado a um multianalisador de 4096 canais marca Hewlett Packard.

### 2 – Preparação das Amostras

A partir das amostras de aço, inicialmente sob a forma de bastões, foram obtidos discos, com diâmetro de 7 mm e 0,5 mm de espessura, cujas massas variavam de 80 a 170 mg. Nesta preparação foi utilizado um equipamento de corte dotado de disco de diamante.

Os discos foram lavados com a mistura formada por  $\text{HNO}_3$  e  $\text{HCl}$  na proporção de 1:1, com água desionizada e com água destilada sobre quartzo, sendo finalmente secados a  $45^\circ\text{C}$  por 30 minutos.

### 3 – Irradiação

As amostras a serem analisadas foram acondicionadas em cápsulas de plástico e o cloreto de mercúrio padrão, em ampola de quartzo selada. Em seguida, ambos foram irradiados no reator IEA-R1, sob fluxo de nêutrons térmicos da ordem de  $10^{12} \text{ n} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$ , durante 8 horas.

### 4 – Análise Destrutiva

Para a destilação do brometo de mercúrio utilizou-se um aparelho de destilação com condensador refrigerado com água e dois frascos coletores em série, imersos em água gelada, contendo, cada um, 50 ml de solução de cloreto de hidroxilamina 20% e uréia 1%.

Sessenta horas depois do término da irradiação, cada uma das amostras de aço foi lavada com  $\text{HNO}_3$  1N, com água desionizada e, depois foi introduzida no balão de destilação. Adicionaram-se os carregadores constituídos por 30 mg de selênio, 6 mg de mercúrio, 2 mg de cada dos elementos seguintes: cobalto, cobre, tungstênio e molibdênio, e 4 ml da mistura  $\text{HNO}_3$ :  $\text{HCl}$  (1:1). Fez-se a dissolução do aço com aquecimento suave e adicionaram-se 5 ml de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  concentrado, aquecendo até desprendimento de fumos brancos. Após o resfriamento do equipamento realizaram-se três destilações utilizando 10 ml de  $\text{HBr}$  48% em cada uma.

Reuniram-se as frações destiladas nos dois coletores, adicionou-se 1 g de metabissulfito de sódio e levou-se à fervura. Após 15 horas, o selênio elementar foi separado por filtração. Na solução filtrada, resfriada com água gelada e tornada amoniacal até pH entre 8 e 9, precipitou-se o sulfeto de mercúrio com 100 mg de tioacetamida. Após 15 horas coletou-se o precipitado em papel de filtro e fez-se a contagem da atividade em detector de Ge-Li.

### 5 – Contagens e Cálculos

As atividades das amostras foram determinadas acumulando contagens durante intervalos de tempo de 5 a 15 horas.

As análises dos espectros de raios gama foram feitas pelo programa FALA<sup>(7)</sup> no mini-computador 2100 A de marca Hewlett Packard.

Fez-se o cálculo das concentrações de mercúrio nas amostras de aço, comparando as áreas dos picos do espectro de raios gama do  $^{203}\text{Hg}$  com energia em 279 keV, das amostras e dos padrões.

## RESULTADOS E DISCUSSÃO

Testou-se o processamento químico adicionando traçador radioativo ( $^{203}\text{Hg}$ ) a aço não ativado, com base em informações de Leddicotte<sup>(6)</sup>, Bowen e Gibbons<sup>(2)</sup> Furman<sup>(3)</sup> e Johansen e Steinnes<sup>(5)</sup>.

No desenvolvimento do processamento químico formaram-se óxidos de nitrogênio que interferiram na precipitação do selênio elementar. Sabendo que óxidos de nitrogênio e uréia não coexistem em solução, adicionou-se este último reagente à solução de cloreto de hidroxilamina.

O tempo necessário para executar o procedimento químico completo é de 3 dias, porque os precipitados de selênio elementar e de sulfeto de mercúrio, ao se formarem, apresentam-se no estado coloidal, necessitando de tempo para adquirirem granulometria apropriada para uma retenção quantitativa em papel de filtro Whatman nº 42.

A recuperação de  $^{203}\text{Hg}$  adicionado foi de  $99,2 \pm 2,7\%$  conforme está apresentado na Tabela I.

Tabela I

Recuperação de  $^{203}\text{Hg}$  Adicionado a Amostras de Aço Não Ativado

Determinação	%
1	101,8
2	95,9
3	102,0
4	98,0
5	98,1
Média + Desvio Padrão	$99,2 \pm 2,7$
Coefficiente de Variação	2,7

Segundo Atalla e Requejo<sup>(1)</sup> a retenção de  $^{75}\text{Se}$  no selênio elementar é de  $97,5 \pm 1,0\%$ .

Fizeram-se análises de duas partidas de aço, tomando-se de cada partida dois discos que foram cortados de bastões diferentes, obtendo-se os valores apresentados na Tabela II.

Um dos valores encontrados é maior do que os demais, o que pode ser atribuído à heterogeneidade na distribuição da impureza nas amostras. Os resultados obtidos satisfizeram à finalidade para a qual as análises haviam sido solicitadas, e que era a de verificar se a concentração de mercúrio nas amostras era da ordem de partes por bilhão.

Tabela II

Concentração de Mercúrio em Amostras de Aço

Partida de Aço	Bastão	Partes por Bilhão
A	1	87
	2	33
B	1	30
	2	30

A Figura 1 apresenta os espectros de raios gama dos radioisótopos  $^{203}\text{Hg}$  e  $^{75}\text{Se}$  presentes nos precipitados de sulfeto de mercúrio e de selênio elementar, respectivamente, que foram obtidos após o processamento químico de uma das amostras de aço. Observa-se que o espectro de raios gama obtido para o sulfeto de mercúrio não apresenta os picos de energias características do radioisótopo  $^{75}\text{Se}$ , apresentando, porém, os picos que correspondem aos radioisótopos  $^{59}\text{Fe}$  (192 keV) e  $^{51}\text{Cr}$  (320 keV). Não constam da figura apresentada, porém foram detectados, os picos de energias mais altas correspondentes aos radioisótopos  $^{122}\text{Sb}$  (564 keV),  $^{124}\text{Sb}$  (603 keV),  $^{59}\text{Fe}$  (1099 e 1292 keV) e  $^{60}\text{Co}$  (1173 e 1332 keV). A alta resolução do detector de Ge-Li permitiu a separação instrumental do pico do  $^{203}\text{Hg}$  (279 keV) dos picos dos radioisótopos contaminantes  $^{59}\text{Fe}$  (192 keV) e  $^{51}\text{Cr}$  (320 keV). Os outros picos mencionados não interferiram na determinação do  $^{203}\text{Hg}$ .

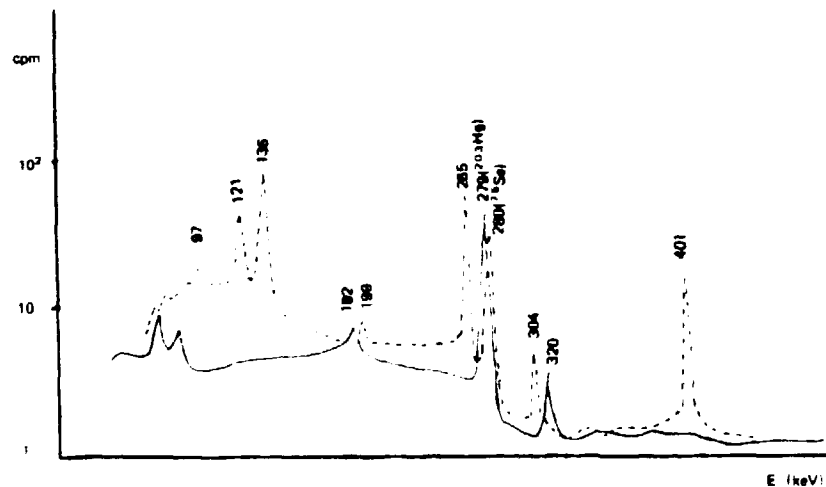


Figura 1: — Espectro de raios gama do  $^{203}\text{Hg}$  S de uma amostra de aço, após separação química.  
 - - - Espectro de raios gama do  $^{75}\text{Se}$ .

Pode-se dizer que, durante o processamento químico, os radioisótopos  $^{60}\text{Co}$  e  $^{59}\text{Fe}$  sofreram arraste na operação de destilação e foram coprecipitados com o sulfeto de mercúrio.

Deve-se à volatilização do brometo de antimônio, que ocorre nas mesmas condições em que os brometos de selênio e de mercúrio destilam, a detecção dos radioisótopos  $^{122}\text{Sb}$  e  $^{124}\text{Sb}$  no precipitado de sulfeto de mercúrio. O isótopo  $^{51}\text{Cr}$  pode destilar sob a forma química de cloreto de cromila, que segundo Pascal<sup>(8)</sup>, é volátil, e pode se formar quando se procede à dissolução da amostra na mistura de  $\text{HNO}_3 : \text{HCl}$  (1:1).

## ABSTRACT

Selenium radioisotope ( $^{75}\text{Se}$ ) interferes with the determination of mercury by neutron activation analysis. Besides that, taking into account the high activities associated with the elements present in steel samples, a radiochemical separation is required previously to mercury determinations in such samples.

Sixty hours after the end of the irradiation with thermal neutrons, the sample is processed with distillation of mercury and selenium bromides. Selenium is separated as elemental selenium and, from the solution free of this element, mercury sulphide is precipitated.

The chemical separation procedure was tested by using radioactive tracer of mercury and the mean value found for the recovery was 99,2% with a coefficient of variation of 2.7%.

## AGRADECIMENTOS

A autora agradece ao Dr. Clauer Trench de Freitas, Gerente do Centro de Metalurgia Nuclear do IPEN, por ter providenciado o corte dos bastões de aço em amostras de tamanho apropriado para as análises.

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS\*

1. ATALLA, L. T.; REQUEJO, C. S. *Análise por ativação multielementar de carvões brasileiros*. (Pub. IPEN - 48 Setembro de 1982).
2. BOWEN, H. V. M. & GIBBONS, D. *Radioactivation analysis*. Oxford, Clarendon Press, 1963. p.237.
3. FURMAN, N. H. *Scott's standard methods of chemical analysis*. Princeton, N. J. Van Nostrand, 1939. v.2, p.1457.
4. GORSUCH, T. T. *The destruction of organic matter*. New York, Pergamon, 1970. p.78.
5. JOHANSEN, O. & STEINNES, E. A simple neutron activation method for mercury in biological material. *Int. J. Appl. Radiat. Isot.*, 20:751-5, 1969.
6. LEDDICOTTE, G. W. *The radiochemistry of selenium*. Washington, D. C., National Academy of Sciences, National Research Council, 1961. (Nuclear Science Series, 3030).
7. LIMA, F. W. & ATALLA, L. T. A simple program in "Basic" language for analysis of gamma-spectra using an on-line mini computer. *J. Radioanal. Chem.*, 20:769-77, 1974.
8. PASCAL, P. *Nouveau traité de chimie minérale*. Paris Masson, 1959. v.14 p.103-43.

(\*) As referências bibliográfica relativas a documentos localizados pelo IPEN foram revistas e enquadradas na NB-66 da Associação Brasileira de Normas Técnicas.



**COMISSÃO NACIONAL DE ENERGIA NUCLEAR/SP**  
**INSTITUTO DE PESQUISAS ENERGÉTICAS E NUCLEARES**  
Caixa Postal, 11049 - Pinheiros  
CEP 06608  
01000 - São Paulo - SP

Telefone: 211-6011  
Endereço Telegráfico - IPENUCLEAR  
Telex - (011) 23592 - IPEN - BR