



DETERMINAÇÃO DE ELEMENTOS DO GRUPO DA PLATINA E OURO POR ATIVAÇÃO COM NÊUTRONS APÓS FIRE ASSAY COM SULFETO DE NÍQUEL

A.P.S. Jorge¹, J. Enzweiler¹, A.M.G. Figueiredo²

¹Departamento de Metalogênese e Geoquímica, IG - UNICAMP, Caixa Postal 6.152, CEP 13081-970, São Paulo, SP

²Supervisão de Radioquímica, IPEN-CNEN/SP, Caixa Postal 11.049, CEP 05422-970, São Paulo, SP

Recebido em 02/99; aprovado para publicação em 08/99

ABSTRACT

The determination of platinum group elements and gold was accomplished after the nickel sulfide fire assay and instrumental neutron activation analysis. One gram of nickel and 10 to 20 g of sample was used. Detection limits (3s) for the method were among 20 ng g⁻¹ (Pd) and 0,01 ng g⁻¹ (Ir). The results of the analysis of seven international reference samples are presented and discussed. Many of the obtained results compare favorably with the recommended values, but a tendency for lower values was observed, mainly for platinum and palladium. The possible sources of losses of PGE during the analytic procedure were appraised and are discussed. Lower results, than those recommended, are attributed to losses during the dissolution of the nickel sulfide button.

RESUMO

A determinação dos elementos do grupo da platina e ouro foi realizada após a fusão coletora com sulfeto de níquel e análise por ativação com nêutrons instrumental. Foram empregados 1 g de níquel e 10 a 20 g de amostra. Os limites de detecção (3s) para o método ficaram entre 20 ng g⁻¹ (Pd) e 0,01 ng g⁻¹ (Ir). Os resultados da análise de sete amostras de referência internacionais são apresentados e discutidos. Muitos dos resultados obtidos comparam-se favoravelmente com os valores recomendados, mas observou-se uma tendência para valores inferiores aos recomendados, principalmente para a platina e o paládio. As possíveis fontes de perdas dos EGP, durante o procedimento analítico, foram avaliadas e são discutidas. Os resultados inferiores a estes são atribuídos a perdas durante a dissolução do botão de sulfeto de níquel.

INTRODUÇÃO

A determinação dos elementos do grupo da platina (EGP: Ru, Rh, Pd, Os, Ir, Pt) e ouro (Au), em amostras geológicas, representa um desafio, devido à baixa concentração natural (ng g^{-1} ou sub- ng g^{-1}) e à distribuição heterogênea desses elementos na maioria dos materiais geológicos. Estes aspectos delimitam a escolha da metodologia analítica, havendo preferência por aquelas que empregam quantidades representativas de amostra, minimizando a probabilidade de ocorrência do chamado efeito pepita durante a subamostragem analítica e, ao mesmo tempo, aumentando as chances de detecção instrumental.

A eficiência qualitativa e quantitativa da metodologia, isto é, a separação completa de todos EGP da amostra, deve ser cuidadosamente avaliada. O controle da contaminação da amostra também é fundamental, assim como a adoção de uma técnica analítica suficientemente sensível, que permita medir as concentrações de EGP e Au.

A abertura da amostra é realizada com ataque químico, usando digestão ácida ou fusão. Alguns métodos de determinação de EGP e Au, descritos na literatura, empregam quantidades relativamente pequenas de amostra, da ordem de 0,5 a 1,0 g. Embora seu uso seja necessário quando a quantidade de amostra disponível é pequena, na maior parte das aplicações, utiliza-se de 10 a 50 g de amostra. Exemplos deste último caso são a digestão ácida em tubo de Carious (Shirey & Walker, 1995), a extração com cloro (Perry *et al.*, 1992), a fusão coletora com sulfeto de níquel (Robert *et al.*, 1971) e a fusão alcalina seguida de precipitação com telúrio (Amossé, 1998). De todos estes métodos, o *fire assay* ou fusão coletora¹ é o mais

empregado na separação dos EGP da amostra analisada.

O método de fusão coletora mais conhecido baseia-se na separação e pré-concentração de metais nobres, presentes em amostras geológicas, usando o óxido de chumbo como agente coletor. A amostra é misturada a fundentes, óxido de chumbo e um agente redutor e é fundida. Após o resfriamento, obtém-se um botão de chumbo que contém os EGP e Au extraídos da amostra. Por aquecimento, o chumbo é oxidado a PbO e separado dos metais nobres. Durante esta separação, há perda de alguns EGP sob forma de óxidos voláteis, o que inviabiliza a determinação de Os (perdas de 100%), Ru (50%) e Ir (20%) (Bowditch, 1973). Portanto, a aplicação do chumbo como agente coletor limita-se à determinação de Pd, Au, Rh e Pt.

O sulfeto de níquel foi utilizado como agente coletor substituto ao chumbo por Robert *et al.* (1971). A amostra a ser analisada é misturada a fundentes (carbonato de sódio e tetraborato de sódio), adicionando-se, ainda, níquel e enxofre. A mistura é fundida a temperaturas em torno de 1000°C, por 90 minutos, e, após o resfriamento, obtém-se duas fases distintas, separadas por diferença de densidade: uma vítrea ou silicática, mais leve, e outra metálica, em forma de botão, contendo os sulfetos de níquel e dos EGP e Au. Após o resfriamento, o botão de sulfeto de níquel é separado fisicamente da massa vítrea e, dependendo da técnica analítica a ser empregada para a detecção dos EGP e Au, o botão sofrerá tratamento específico.

Os fundentes utilizados na fusão coletora e a sua proporção em relação à amostra são decisivos no sucesso da fusão, pois criam condições de fluidez em toda a mistura, facilitando a separação entre as

fases metálica e vítrea. Cuidados especiais devem ser observados na mistura entre reagentes e amostra, visando a sua homogeneidade.

Um dos problemas apresentados pela fusão coletora com NiS, e motivo para diversas referências na literatura, é a contaminação dos reagentes, principalmente o níquel ou seus compostos, pelos EGP. A fusão coletora proposta por Robert *et al.* (1971) emprega 16 g de carbonato de níquel e 10 g de enxofre para cada 50 g de amostra, resultando em botões com massa próxima a 7 g. A presença de elementos do grupo da platina no níquel eleva os limites de detecção e dificulta a análise de amostras que contenham baixas concentrações dos EGP. Este problema foi minimizado com o uso de níquel obtido através do processo carbonila, reduzindo a contaminação dos EGP para valores de 1 ng g^{-1} (Parry, 1994a). Outra alternativa, apresentada por Asif & Parry (1989), foi a utilização de quantidades de níquel da ordem de 1 g, resultando em botões de sulfeto de níquel com menor massa. Este método ficou conhecido como fusão coletora de massa reduzida, tendo sido adotado neste trabalho. Estudos posteriores registraram a coleta completa dos EGP e Au com o emprego de massas de níquel de 0,25 g durante a fusão (Siddaiah & Masuda, 1997).

As técnicas analíticas mais empregadas na determinação dos EGP são ICP-AES, GF-AAS, ICP-MS, INAA e LA-ICP-MS, sendo o ICP-MS a que apresenta os melhores limites de detecção, da ordem de sub- ng g^{-1} (Sun *et al.*, 1993).

A ativação neutrônica foi uma das primeiras técnicas analíticas a possibilitar a determinação de EGP e Au em amostras geológicas, em concentrações ng g^{-1} (Crocket *et al.*, 1968), após separação

¹ O termo fusão coletora é empregado neste trabalho como tradução livre para a expressão *fire assay*.

radioquímica. Este tipo de análise possui aplicação limitada, pois emprega quantidades de amostra muito pequenas, da ordem de 100 a 500 mg. A INAA, associada à fusão coletora com sulfeto de níquel, tem sido a resposta a este problema. Após a formação do botão, o mesmo é dissolvido em ácido clorídrico a quente, restando apenas os sulfetos dos EGP e Au, insolúveis no ácido. Recolhidos por filtração, os EGP e o Au, contidos no papel de filtro, são irradiados e os radioisótopos são determinados por espectrometria gama. Pela relativa simplicidade, a ativação com nêutrons instrumental (INAA) é uma das técnicas analíticas mais utilizadas e estudadas para a determinação dos EGP, após a separação por fusão coletora (Hoffman *et al.*, 1978; Asif & Parry, 1990; McDonald *et al.*, 1994).

A análise por ativação com nêutrons é uma técnica baseada nas modificações nucleares, resultantes da absorção de nêutrons provenientes de um reator nuclear. O núcleo atômico atingido formará um radioisótopo de alto estado de excitação e energia, porém instável na maioria dos casos. Esta energia adicional é devolvida para o meio e, dentre as diferentes formas de emissão, estão os raios gama, cuja análise possibilita a identificação e quantificação dos elementos presentes no material irradiado. Os fatores que determinam a sensibilidade analítica da técnica são o fluxo de nêutrons provenientes do reator, a seção de choque do núcleo do elemento, a abundância isotópica e a meia-vida do nuclídeo formado. Normalmente, emprega-se a análise por ativação com nêutrons comparativa, sendo necessário irradiar padrões de concentração conhecida dos elementos de interesse, juntamente com a amostra.

A fusão coletora, seguida de INAA, é um dos procedimentos

mais simples descritos para a determinação dos EGP. Em geral, para validar a metodologia, são analisadas amostras de referência e, até recentemente, havia poucas amostras disponíveis. Uma das mais conhecidas é a amostra SARM-7, um minério de EGP. Nos últimos anos, novas amostras de referência foram preparadas e colocadas à disposição dos usuários. Dentre elas, há amostras com concentrações intermediárias e com valores certificados para quase todos EGP, e também há amostras com concentrações da ordem de alguns ng g^{-1} ou sub- ng g^{-1} . O principal objetivo do presente trabalho foi avaliar a metodologia da fusão coletora com massa reduzida de níquel, seguida de INAA, através da análise de um conjunto destas novas amostras de referência.

EXPERIMENTAL

Fusão coletora com NiS

A fusão coletora foi realizada com 10 g de carbonato de sódio (P.A., Merck), 20 g de tetraborato de sódio (P.A., Merck), 1 g de níquel metálico em pó (INCO, Canadá), 0,75 g de enxofre purificado (Merck) e 10 a 20 g de amostra de referência internacional. Para as amostras refratárias (cromititos), o tetraborato de sódio foi substituído pelo tetraborato de lítio, adicionando-se 3 g de sílica (Merck), conforme recomendado por Asif & Parry (1990) e Zereine *et al.* (1994).

A mistura homogênea foi transferida para copo de argila refratária (250 ml, Pavan) que foi introduzido em mufla pré-aquecida a 650°C. Em seguida, a temperatura foi elevada a 950°C, sendo mantida por 30 minutos e, posteriormente, por mais 30 minutos a 1050°C. Após o resfriamento, o copo de argila foi quebrado, sepa-

rando-se o botão de sulfeto de níquel, o qual foi pesado. A massa dos botões oscilou entre 1,10 e 1,40 g. Esta variação de massa dos botões ocorreu somente entre amostras diferentes e deve-se à quantidade de metais base, presentes nas amostras.

Preparação do botão para análise por INAA

Os EGP e Au foram separados do NiS por dissolução em HCl concentrado a quente, que pode levar de 8 a 12 horas, quando o botão não é previamente triturado. Para reduzir o tempo de dissolução, os botões foram triturados em moinho vibratório de ágata. Após triturado, o pó do botão foi novamente pesado e colocado em béquer de 150 ml. A perda de material neste processo foi determinada (sempre inferior a 2% em massa), sendo corrigida nos resultados obtidos. Este recurso reduziu os tempos de dissolução de 2 a 4 horas. Posteriormente, a trituração em moinho foi substituída pela quebra do botão, com um martelo, resultando em tempo de dissolução do material de 4 a 8 horas.

A dissolução do NiS foi feita com 20 ml de HCl concentrado (P.A., Merck), em béquer de 150 ml, coberto com vidro de relógio, em chapa aquecida entre 85 e 90°C. O aquecimento foi iniciado somente 5 minutos após a adição do HCl, devido à alta reatividade inicial da mistura.

O aquecimento foi interrompido após a diminuição na quantidade de bolhas desprendidas e do cheiro característico do H_2S , sendo o béquer imediatamente resfriado. O material insolúvel foi filtrado a vácuo, em filtros de metilcelulose com poros de 0,45 μm (Millipore). O filtro e as paredes do béquer foram lavados com água de elevada pureza (Milli-Q, Millipore). Um segundo papel de filtro foi utilizado para recolher re-

sídeos sólidos aderidos nas paredes do funil e do béquer. Este filtro foi justaposto sobre o filtro contendo os EGP e ambos foram colocados em dessecador. Depois de secos, os filtros foram dobrados e acondicionados em saquinhos de polietileno para posterior irradiação.

Preparação dos padrões

Uma solução multielementar de EGP e Au (Specpure, Johnson Matthey) de $100 \mu\text{g ml}^{-1}$ de cada EGP e Au foi empregada. Foram pipetados $50 \mu\text{l}$ desta solução em papel de filtro (Millipore), idêntico ao usado na filtração dos EGP. O filtro foram secos, sob lâmpada de raios infravermelho, acondicionados em sacos de polietileno e irradiados juntamente com as amostras.

Determinação por INAA

As irradiações foram feitas no reator IEA-R1, localizado no IPEN/CNEN, em São Paulo, e as medidas da radiação induzida foram efetuadas em detector semicondutor GMX20190 de germânio hiperpuro da marca CANBERRA, acoplado a um

analisador multicanal S-100 (CANBERRA) e um microcomputador. A resolução do sistema é de $1,9 \text{ keV}$ para pico de 1332 keV do ^{60}Co .

Para análises de EGP por INAA, devido aos tempos de meia-vida dos radionuclídeos formados, são necessárias duas irradiações. A primeira, com duração de 5 minutos sob fluxo de 5×10^{11} nêutrons $\text{cm}^{-1} \text{ s}^{-1}$, foi utilizada para determinar ródio e paládio, cujos radioisótopos possuem tempos de meia-vida muito curtos. Os tempos de contagem, no caso destes dois elementos, são de 3 minutos. Em seguida, amostra e padrão, acondicionados em recipientes de alumínio, foram novamente irradiados por 8 horas, em fluxo de 10^{12} nêutrons $\text{cm}^{-1} \text{ s}^{-1}$ para a determinação dos demais EGP e Au. Foram realizadas 3 séries de contagem, com tempos entre 1 a 12 horas. A Tabela 1 mostra os radioisótopos utilizados nas medidas, bem como suas características principais. Também pode ser observado que o Pd possui um segundo radioisótopo, determinado nas irradiações longas, porém, a intensidade de seu sinal no espectro, normalmente, é encoberta pelos

sinais de outros EGP, como Ir e Au, muito mais ativados.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

A precisão e exatidão da metodologia foram avaliadas pela análise de amostras de referência, sendo três fornecidas pelo *Canadian Certified Reference Material Project* (CCRMP, Canadá), três pelo *Institute of Geophysical and Geochemical Exploration* (IGGE, China) e uma pelo *Service d'Analyse de Roches et de Mineraux* (SARM-CRPG, França). Os resultados obtidos e os valores recomendados são apresentados nas Tabelas 2, 3 e 4, respectivamente.

A observação geral das Tabelas 2, 3 e 4 mostra que, apesar de haver vários resultados isolados concordantes com os valores recomendados, há uma tendência para valores menores que os recomendados.

De acordo com a Tabela 2, a média dos resultados obtidos para a amostra de referência UMT-1, um minério ultramáfico, está dentro do intervalo de confiança (95%)

Tabela 1 - Radioisótopos utilizados em INAA, suas características principais e condições de contagem.

Elemento	Radioisótopo	Energia (KeV)	Meia-vida	Tipo de Irradiação	Intervalo de decaimento
Ru	^{103}Ru	497,0	38,9 d	Longa	7d
Rh	$^{104\text{m}}\text{Rh}$	51,4	4,4 min	Curta	5 min
Pd	^{109}Pd	88,0	13,5 h	Longa	24 h
Pd	$^{109\text{m}}\text{Pd}$	188,9	4,69 min	Curta	5 min
Os	^{191}Os	129,4	14,6 d	Longa	7 d
Ir	^{192}Ir	316,5	74,4 d	Longa	7 d
Pt	^{199}Au	158,3	3,15 d	Longa	48 h
Au	^{198}Au	411,8	2,70 d	Longa	48 h

Tabela 2 - Resultados obtidos na determinação dos EGP e Au, após a fusão coletora e análise por ativação com nêutrons, para amostras de referência internacional, distribuídas pelo CCRMP (Canadá), comparados com os valores recomendados (ng g^{-1}). Os valores recomendados são certificados (95%) ou provisórios, quando entre parênteses. As incertezas nos resultados obtidos correspondem a 1s.

Amostra	Ru	Rh	Pd	Os	Ir	Pt	Au
UMT-1							
Obtido ($n^*=14$)	$8,4 \pm 2,1$	$9,1 \pm 1,8$	90 ± 18	$6,9 \pm 1,1$	$9,1 \pm 2,9$	110 ± 20	43 ± 7
Recomendado	$10,9 \pm 1,5$	$9,5 \pm 1,1$	106 ± 3	(8)	$8,8 \pm 0,6$	129 ± 5	48 ± 2
WPR-1							
Obtido ($n^*=9$)	20 ± 3	$11,3 \pm 1,0$	235 ± 42	$15,4 \pm 3,4$	$13,6 \pm 3,4$	207 ± 36	41 ± 8
Recomendado	22 ± 4	$13,4 \pm 0,9$	235 ± 9	(13)	$13,5 \pm 1,8$	285 ± 12	42 ± 3
WMG-1							
Obtido ($n^*=6$)	$25,5 \pm 5,2$	18 ± 6	319 ± 53	$24,1 \pm 0,9$	44 ± 6	524 ± 220	91 ± 22
Recomendado	35 ± 5	26 ± 2	382 ± 13	(24)	46 ± 4	731 ± 35	110 ± 11

n^* - número de botões analisados

Tabela 3 - Resultados obtidos na determinação dos EGP e Au, após a fusão coletora e análise por ativação com nêutrons, para amostras de referência internacional, distribuídas pelo IGGE (China), comparados com os valores recomendados (ng g^{-1}). Os valores recomendados são certificados (95%) ou provisórios, quando entre parênteses. As incertezas nos resultados obtidos correspondem a 1s.

Amostra	Ru	Rh	Pd	Os	Ir	Pt	Au
GPt-4							
Obtido ($n^*=4$)	$2,1 \pm 1,0$	$2,6 \pm 0,7$	54 ± 24	$3,2 \pm 3,4$	$4,3 \pm 0,7$	$22,5 \pm 9,9$	$2,8 \pm 1,7$
Recomendado	$2,5 \pm 0,2$	$4,3 \pm 0,8$	60 ± 9	$2,4 \pm 0,4$	$4,7 \pm 1,1$	58 ± 5	$4,3 \pm 0,3$
GPt-5							
Obtido ($n^*=4$)	468 ± 95	$9,3 \pm 1,8$	ND	244 ± 36	121 ± 8	30 ± 36	$1,6 \pm 1,5$
Recomendado	527 ± 91	10 ± 2	$11,3 \pm 1,5$	353 ± 27	136 ± 10	20 ± 4	----
GPt-6							
Obtido ($n^*=5$)	$10,5 \pm 3,4$	$17,4 \pm 3,5$	444 ± 50	$16,4 \pm 4,1$	$28,0 \pm 4,6$	202 ± 57	35 ± 6
Recomendado	13 ± 1	22 ± 3	568 ± 51	$15,6 \pm 2,0$	28 ± 7	440 ± 37	(45)

n^* = número de botões analisados

ND = não detectado

dos valores recomendados para os elementos Rh e Ir. Para os resultados dos demais elementos desta amostra, é necessário somar o desvio padrão (1s) à média dos resultados obtidos para que o valor caia dentro do intervalo de 95%. Utilizando-se o mesmo critério de avaliação para os resultados da amostra WPR-1, um peridotito alterado, apenas a Pt apresentou resultados que ficaram fora do intervalo de confiança da mesma, estando a média dos valores obtidos 27% abaixo do valor certificado. A média dos resultados do gabro mineralizado WMG-1 foi 28% abaixo do valor recomendado para a Pt, enquanto Rh, Ru e Pd, também apresentaram médias inferiores aos valores recomendados (30%, 27% e 16%, respectivamente).

As amostras GPt-4 e GPt-6, ambas piroxênio-peridotitos e o cromitito GPt-5 (Tabela 3), também, apresentaram resultados inferiores aos recomendados na determinação da Pt, sendo que, na amostra GPt-6, o valor médio ficou 50% aquém do recomendado e 40% menor para a amostra GPt-4, indicando que houve perdas significativas deste elemento. A média dos resultados de Os foi 30% menor que o valor recomendado para a amostra GPt-5 e o Pd não foi detectado, pois a concentração do mesmo na amostra é inferior ao

limite de detecção (Tabela 5, linha B). A média dos resultados obtidos para a platina é superior ao valor recomendado, porém, com uma variação muito alta entre os 4 botões preparados. Conforme a Tabela 3, os resultados obtidos para os demais EGP e Au ficaram dentro dos limites de confiança dos valores recomendados para estas amostras.

O cromitito CHR-Bkg do SARM possui, somente, valores propostos para os EGP, com desvios padrão extremamente altos (Potts *et al.*, 1992), conforme pode ser observado na Tabela 4. Para esta amostra, foram observados problemas na detecção de Pd, atribuídos à interferência de íons cloreto, presentes no papel de filtro, provenientes do HCl. A Pt e o Au apresentaram valores inferiores aos propostos, mas esta comparação fica comprometida por causa do grande intervalo de confiança dos valores propostos.

Durante a realização das análises apresentadas neste trabalho, modificações foram sendo introduzidas na metodologia com o objetivo de eliminar o erro sistemático observado, principalmente para Pt e Pd e, também, Au e Ru, nas primeiras análises realizadas.

Um dos primeiros aspectos a considerar é a possível coleta incompleta dos EGP e Au pelo NiS,

durante a fusão. Alguns autores (p. ex., Jackson *et al.*, 1990) sugerem uma segunda fusão na fase vítrea, pois uma fração dos EGP poderia não ter sido coletada pela fase metálica. Reddi *et al.* (1994) descartaram a necessidade de uma segunda fusão e tanto Sun *et al.* (1993) como Siddaiah & Masuda (1997) registraram coleta completa dos EGP e Au, usando apenas uma fusão. Uma indicação que as perdas não estão ocorrendo durante a fusão do botão são os resultados obtidos para as mesmas amostras usando a técnica analítica de LA-ICP-MS (Jorge *et al.*, 1998), onde os botões foram analisados diretamente. As condições de fusão para a obtenção dos botões analisados por LA-ICP-MS foram idênticas às utilizadas no presente trabalho e os resultados obtidos para Pt e Pd, na amostra UMT-1, foram, respectivamente, 144 ± 35 ng g⁻¹ e 113 ± 6 ng g⁻¹ (Jorge *et al.*, 1998). Estes resultados sugerem que as perdas, no caso da INAA, devem estar associadas às etapas subsequentes da metodologia.

Após a obtenção do botão de NiS, ele é triturado para facilitar sua dissolução. Nas primeiras análises, a trituração foi efetuada num moinho vibratório e a possibilidade de ligas maleáveis dos EGP ficaram aderidas à superfície da

Tabela 4 - Resultados obtidos na determinação dos EGP e Au, após a fusão coletora e análise por ativação com nêutrons, para a amostra de referência internacional CHR-Bkg, distribuída pelo SARM (CRPG, França), comparados com os valores propostos (ng g⁻¹). As incertezas nos resultados obtidos correspondem a 1s.

Amostra	Ru	Rh	Pd	Os	Ir	Pt	Au
CHR-BKg							
Obtido (n*=3)	37 ± 13	7,1 ± 1,9	ND	16,0 ± 4,5	33 ± 20	13 ± 6	4,0 ± 0,7
Proposto	67 ± 24	9 ± 10	70 ± 116	(27)	28 ± 23	50 ± 300	(28)

n* = número de botões analisados

ND = não detectado

Tabela 5 - Comparação entre os limites de detecção (3σ), após a fusão coletora e análise por ativação com nêutrons, para resfriamento lento (A) e rápido (B). Valores em ng g^{-1} , considerando-se a massa de amostra de 10 g.

	Ru	Rh	Pd	Os	Ir	Pt	Au
A	3	1	6	2	0,2	9	0,03
B	1	0,3	20	1	0,01	7	0,02

ágata foi considerada. Esta possibilidade foi também sugerida por Boisvert *et al.* (1991). Para avaliá-la, adotou-se procedimento idêntico ao de McDonald *et al.* (1994), envolvendo o botão em papel vegetal e quebrando-o com um martelo. Após esta mudança, o tempo de dissolução aumentou em aproximadamente 50%, mas não foram observadas mudanças significativas nos resultados.

A formação de fases heterogêneas dentro do botão poderia afetar a dissolução e causar perdas de alguns elementos. Urban *et al.* (1995) mostraram que, no botão de sulfeto de níquel, forma-se uma matriz de composição Ni_3S_2 , com inclusões de sulfetos e ligas dos EGP. A natureza destas fases pode afetar a solubilidade dos EGP e Au no ácido clorídrico. Por exemplo, nas primeiras fusões realizadas neste trabalho, o resfriamento foi realizado lentamente, com o copo mantido na mufla após a fusão coletora; posteriormente, quando o copo passou a ser retirado da mufla, logo após o término da fusão, com resfriamento rápido da mistura, os resultados obtidos para Pt, Pd e Au mostraram-se melhores para alguns botões da amostra UMT-1, porém, em outras amostras, as variações da Pt e do Pd permaneceram altas.

A dissolução do botão com ácido clorídrico é uma das fases mais críticas do procedimento. Elementos como Ru e Os, quando aquecidos em presença de oxigênio, tendem a formar óxidos voláteis. Isto é evitado com o ambiente redutor

criado pelo H_2S , gerado na reação do ácido com os sulfetos solúveis. Parry (1994a) menciona que as perdas, principalmente de Os, Ru e Au, podem ser minimizadas por borbulhamento de H_2S na solução de HCl, durante a dissolução. Os resultados de Ru e Os, obtidos para amostras de referência analisadas neste trabalho, com exceção da amostra GPT-5, apresentaram valores muito próximos aos recomendados, demonstrando a eficiência do ambiente redutor criado, sem a adição de H_2S . Porém, durante a dissolução do sulfeto de níquel, outros EGP também podem ser perdidos. Neste trabalho, em que as maiores perdas observadas foram para a Pt e o Pd, a dissolução foi efetuada à pressão atmosférica, com temperaturas da solução ácida entre 85 e 90°C. Contudo, no fundo do béquer, onde está depositado o resíduo, a temperatura pode chegar a 150°C, conforme avaliação efetuada posteriormente. Paukert & Rubeska (1993), utilizando dissolução em frasco fechado e aquecimento por microondas, obtiveram tempos de dissolução próximos a uma hora, mas nenhum EGP ou Au foi detectado no resíduo, provavelmente tendo sido dissolvidos no ácido. Pode ser concluído que a teórica insolubilidade dos EGP é limitada pelas condições da dissolução, sendo crítico depender desta premissa para determinar estes elementos quantitativamente.

A diminuição das perdas dos EGP foi registrada em alguns trabalhos que utilizaram a fusão

coletora e precipitação com telúrio, e análise por ICP-MS (Jackson *et al.*, 1990; Sun *et al.*, 1993; Reddi *et al.*, 1994). No entanto, na literatura que utiliza a INAA, perdas como as relatadas neste trabalho não foram suficientemente evidenciadas. Uma exceção foi Parry (1994b), que mencionou um erro sistemático observado na determinação dos EGP, quando presentes em baixas concentrações nas amostras, o que poderia não ser percebido para amostras como o minério SARM-7.

Um aspecto, ainda não abordado na literatura, refere-se ao tamanho das partículas de sulfetos e/ou ligas dos EGP remanescentes após a dissolução do sulfeto de níquel. A solução contendo o resíduo é filtrada em membranas com tamanho de poro de 0,45 mm. Partículas menores que este tamanho, podem não ser retidas. Numa tentativa de testar esta possibilidade, foram efetuadas filtrações em membranas com poros de 0,22 mm. Embora não tenham sido observados resultados que pudessem caracterizar a filtração como fonte das perdas, deve ser salientado que algumas partículas de EGP poderiam possuir tamanho inferior a 0,22 mm e não ser coletadas.

Recentemente, McDonald (1998) lançou um debate a respeito da consistência de dados de EGP e também quanto a sua utilização. Segundo ele, o ideal seria avaliar a precisão para cada amostra analisada, pois somente a análise de amostras de referência se-

ria insuficiente por causa da heterogeneidade intrínseca das amostras geológicas. McDonald (1998) cita um estudo realizado na Universidade de Quebec, no qual foram analisadas as amostras do CCRMP (entre elas, as amostras analisadas neste trabalho), tendo sido observado coeficientes de variação de 10 e 25%, nos dados obtidos, para elementos presentes no intervalo de concentração entre 1-10 ng g⁻¹.

Os elevados coeficientes de variação obtidos nos resultados poderiam ser atribuídos, em parte, à utilização de quantidade de amostra menor que a mínima representativa. Os certificados das amostras do CCRMP e SARM não trazem informações sobre a massa mínima de amostra recomendada. Segundo o IGGE, a quantidade mínima recomendada das amostras GPt 4 e GPt5 é de 10 e 40 g para a amostra GPt6.

Limites de detecção para INAA

Os limites de detecção para o

método foram calculados de acordo com as recomendações da IUPAC e correspondem a 3 desvios-padrão da área medida para a radiação de fundo na região de interesse do espectro de raios gama.

Os resultados obtidos podem ser divididos em duas fases. Quando o resfriamento da massa fundida era efetuada lentamente, os limites de detecção obtidos eram mais elevados que os medidos quando se alterou o procedimento, adotando o resfriamento rápido, com exceção do Pd. A comparação é mostrada na Tabela 5.

Os sinais de leitura (contagens) do Pd, no transcorrer deste trabalho, foram sofrendo decréscimo gradativo, inclusive nos padrões. Esta degradação de sinal, não comum nas análises por INAA, foi atribuída ao *background* oriundo da presença de íon cloreto.

CONCLUSÕES

A fusão coletora com sulfeto de níquel e INAA pode ser empregada na determinação dos

EGP e Au. Pela análise das amostras de referência, observou-se que a etapa de dissolução do sulfeto de níquel é crítica para a exatidão da metodologia, podendo ocorrer a perda parcial de alguns EGP. As maiores perdas foram observadas para a platina e o paládio, o que foi atribuído à parcial solubilização das fases que contêm estes elementos.

Os coeficientes de variação, obtidos na análise de replicatas de amostras de referência, são da ordem de grandeza esperada para a concentração destes elementos nas amostras. Os limites de detecção podem ser diminuídos, empregando-se maiores quantidades de amostra durante a preparação do botão.

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem à FAPESP, ao CNPq, à CAPES e ao PADCT, pelo apoio financeiro. J. Enzweiler e A.P.S. Jorge são gratos ao Geólogo Ronaldo L. Mincato, pelo estímulo à realização deste trabalho.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- AMOSSE, J. (1998) Determination of platinum-group elements and gold in geological matrices by inductively coupled plasma-mass spectrometry (ICP-MS) after separation with selenium and tellurium carriers. *Geostand. Newsl.*, **22**(1):93-102.
- ASIF, M. & PARRY, S.J. (1989) Elimination of reagent blank problems in the fire assay preconcentration of the platinum-group elements and gold with a nickel sulphide bead weighing less than one gram. *Analyst*, **114**:1057-1059.
- ASIF, M. & PARRY, S. J. (1990) Nickel sulphide fire assay for collection of the platinum group elements and gold from chromitites using reduced bead size. *Mineral. Petrol.*, **42**:321-326
- BOISVERT, R.; BERGERON, M.; TURCOTTE, J. (1991) Re-examination of the determination of palladium, platinum and rhodium in rocks by nickel sulphide fire assay followed by furnace atomic absorption measurements. *Anal. Chim. Acta*, **246**:365-373.
- BOWDITCH, D.C. (1973) A comparative study of three analytical procedures for the collection and determination of gold and platinum in precious metals bearing ores. *Bull. Austral. Mining Develop. Labs (AMDEL)*, **15**:71-87.
- CROCKET, J.H.; KEAYS, R.R.; HSIEH, S. (1968) Determination of some precious metals by neutron activation analysis. *J. Radioanalytical Chem.*, **1**: 487-507.
- HOFFMAN, E.L.; NALDRETT, A.J.; VAN LOON, J.C.; HANCOCK, R.G.V.; MANSON, A. (1978) The determination of all platinum-group elements and gold in rocks and ore by neutron activation analysis after preconcentration by a nickel sulfide fire assay collection and tellurium coprecipitation. *Chem. Geol.*, **83**:119-132.

- JACKSON, S.E.; FRYER, B.J.; GOSSE, W.; HEALEY, D.C.; LONGERICH, H.P.; STRONG, D.F. (1990) Determination of the precious metals in geological materials by inductively coupled plasma-mass spectrometry (ICP-MS) with nickel sulphide fire assay collection and tellurium coprecipitation. *Chem. Geol.*, **83**(1/2):119-132.
- JORGE, A.P.S.; ENZWEILER, J.; SHIBUYA, E.K.; SARKIS, J.E.S.; FIGUEIREDO, A.M.G. (1998) Platinum-group elements and gold determination in NiS fire assay buttons by UV laser ablation ICP-MS. *Geostand. Newsl.*, **22**(1):47-55.
- McDONALD, I.; HART, R.J.; TREDoux, M. (1994) Determination of the platinum-group elements in South African kimberlites by nickel sulphide fire-assay and neutron activation analysis. *Anal. Chim. Acta*, **289**:237-247.
- McDONALD, I. (1998) The need for a common framework for collection and interpretation of data in platinum group element geochemistry. *Geostand. Newsl.*, **22**(1):85-91.
- PAUKERT, T. & RUBESKA, I. (1993) Effects of fusion charge composition on the determination of platinum group elements using collection into a minimized nickel sulphide button. *Anal. Chim. Acta*, **278**:125-136.
- PARRY, S.J. (1994a) The fire assay preconcentration of the platinum group elements for the neutron activation analysis of geological material. *J. Anal. Chem.*, **49**(1):59-62.
- PARRY, S.J. (1994b) Neutron activation analysis for the determination of the platinum group elements and gold in five new certified reference materials. *In: Geoanalysis 94, Ambleside, Inglaterra. Resumos*, C13.
- PERRY, B.J.; VAN LOON, J.; SPELLER, D.V. (1992) Dry-chlorination inductively coupled plasma mass spectrometric method for determination of platinum group elements in rocks. *J. Anal. At. Spectrom.*, **7**:883-888.
- POTTS, P.J. (1992) *A Handbook of Silicate Rock Analysis*. 2nd ed., Blackie, 622p
- POTTS, P.J.; GOWING, C.J.B.; GOVINDARAJU, K. (1992) Preparation, homogeneity evaluation and cooperative study of two new chromitite reference samples CHR-Pt+ and CHR-Bkg. *Geostand. Newsl.*, **16**(1):81-108.
- REDDI, G.S.; RAO, C.R.M.; RAO, T.A.S.; VIJAYA LAKSHMI, S.; PRABHU, R.K.; MAHALINGAM, T.R. (1994) Nickel sulphide fire assay – ICPMS method for the determination of platinum group elements: a detailed study on the recovery and losses at different stages. *Fresenius J. Anal. Chem.*, **348**:350-352.
- ROBERT, R.V.D.; VAN WYK, E.; PALMER, R. (1971) Concentration of the noble metals by a fire assay technique using NiS as the collector. *Natl. Inst. Metall. Johannesburg. Rep. No. 1371*, 15p.
- SHIREY, S.B. & WALKER, R.J. (1995) Carious tube digestion for low-blank rhenium-osmium analysis. *Anal. Chem.*, **67**:2136-2141.
- SIDDAIAH, N.S. & MASUDA, A. (1997) Preconcentration of noble metals in geological and environmental samples: A nickel sulphide mini-bead technique. *Proc. Japan Acad.*, **73**(B):13-18.
- SUN, M.; JAIN, J.; ZHOU, M.; KERRICH, R. (1993) A procedural modification for enhanced recovery of precious metals (Au, PGE) following nickel sulphide fire assay and tellurium co-precipitation: Applications for analysis of geological samples by inductively coupled plasma mass spectrometry. *Canadian J. App. Spectroscopy*, **38**(4):103-108.
- URBAN, H.; ZEREINI, F.; SKERSTUPP, B.; TARKIAN, M. (1995) The determination of platinum-group elements (PGE) by nickel sulphide fire-assay: Coexisting PGE-phases in the nickel sulfide button. *Fresenius J. Anal. Chem.*, **352**:537-543.
- ZEREINE, F.; SKERSTUPP, B.; URBAN, H. (1994) Comparison between the use of sodium and lithium tetraborate in platinum group element determination by nickel sulphide fire-assay. *Geostand. Newsl.*, **18**(1):105-109.