

## DETERMINAÇÃO DE IRÍDIO A NÍVEIS DE SUB NG G<sup>-1</sup> EM MATERIAIS GEOLÓGICOS DE REFERÊNCIA POR ATIVAÇÃO NEUTRÔNICA

PETRONILHO, C. R. M.<sup>(1)</sup> & FIGUEIREDO A. M. G.<sup>(1)</sup>

<sup>(1)</sup> Supervisão de Radioquímica - Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares - IPEN-CNEN/SP - Caixa Postal 11049 - CEP 05422-970 - São Paulo - SP. e-mail:grafigue@baitaca.ipen.br

### RESUMO

Apresenta-se um método de determinação de irídio em materiais geológicos de referência por análise por ativação com nêutrons (AAN) com separação radioquímica. O procedimento consistiu na irradiação de cerca de 500 mg de amostra com nêutrons térmicos em reator nuclear, sinterização com peróxido de sódio, precipitação do irídio com telúrio metálico e espectrometria gama de alta resolução com detector de Ge hiperpuro. A precisão e exatidão do método para as condições analíticas empregadas foram verificadas pela análise dos materiais de referência SARM7 e W-1. O limite de detecção do método para as condições analíticas empregadas foi de 0,02 ng g<sup>-1</sup>. O método foi aplicado também na análise dos materiais de referência GXR-3 e GXR-6, para os quais não há valores certificados para o irídio.

Palavras-Chave: irídio, análise por ativação, materiais geológicos de referência.

### INTRODUÇÃO

O elemento irídio é classificado como EGP (Elemento do Grupo da Platina), juntamente com rutênio, ródio, paládio, ósmio e platina, os quais são considerados metais preciosos assim como a prata e o ouro.

Economicamente, os EGP têm desempenhado um importante papel e têm sido utilizados na produção de vários produtos industriais como medicamentos, cristais laser, componentes eletrônicos e gasolina de alta octanagem. O irídio em seu estado metálico é utilizado como fonte de irradiação contra o câncer, em gamagrafia industrial e está presente em várias ligas metálicas. As ligas de irídio com platina e paládio apresentam melhores propriedades como resistência e dureza (Westland, 1989).

Do ponto de vista acadêmico, os EGP têm grande importância em geoquímica, por representarem um grupo coerente de elementos siderófilos, a partir dos quais pode ser possível conhecer a história da rocha.

O interesse analítico do irídio em geoquímica se dá devido a algumas anomalias na distribuição de irídio nas camadas sedimentares, marcando a interface Cretáceo-Terciário, período no qual um impacto meteorítico teria sido responsável pela extinção dos dinossauros da face da terra (Alvarez et al., 1980).

Na crosta terrestre, o irídio se caracteriza por uma abundância extremamente baixa e distribuição heterogênea. Essas características associadas à alta resistência deste metal ao ataque por reagentes químicos, fazem com que sejam necessárias uma especial decomposição, uma pré-concentração dos EGP e técnicas analíticas sensíveis para sua determinação. As técnicas analíticas usualmente empregadas para as medidas dos EGP são a análise por ativação com nêutrons (AAN), utilizada neste trabalho e, mais recentemente, a espectrometria de massa com fonte de plasma induzido (ICP-MS) (Stone & Crocket, 1993; Enzweiler et al., 1995).

método mais clássico para a dissolução da amostra e pré-concentração do irídio e dos outros EGP é o "fire-assay", que consiste na fusão da amostra na presença de um coletor para estes 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 os

resultados das análises e o conhecimento prévio da composição química e mineralógica da matriz e a dificuldade na recuperação total dos EGP. Por estes motivos, outras metodologias têm sido pesquisadas como opção ao "fire-assay".

No presente trabalho, apresenta-se um método de determinação de irídio por AAN com separação radioquímica, 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.

Este trabalho é uma continuação de um trabalho prévio (Nogueira & Figueiredo, 1995), onde além do elemento irídio foram analisados também Pd, Pt e Au. As alterações da metodologia anteriormente desenvolvida visaram uma maior sensibilidade para a determinação do irídio.

O método foi aplicado aos materiais geológicos de referência SARM7 (South African Bureau of Standards) e W-1(USGS), que possuem valores certificados para a concentração de irídio. Resultados preliminares para os materiais GXR-3 e GXR-6 (USGS), para os quais não há valores conhecidos para o elemento irídio, são também apresentados.

### **PARTE EXPERIMENTAL**

Cerca de 500mg de amostra foram irradiadas por 16hs sob fluxo de  $10^{12} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$ , no reator IEA-R1 do IPEN-CNEN/SP, juntamente com dois padrões de irídio ( $10 \text{ ng g}^{-1}$  e  $500 \text{ ng g}^{-1}$ ), preparados a partir da solução padrão da Spex Industries. As concentrações dos padrões foram escolhidas de modo a estarem próximas da concentração de irídio nos materiais de referência analisados. Após cerca de 20 dias da irradiação, as amostras foram submetidas à separação radioquímica.

Em um cadinho de níquel, foram colocadas a amostra irradiada e uma alíquota de solução de carregador de Ir, de concentração  $1,0 \text{ mg/mL}$ , preparada a partir de tetracloreto de irídio P.A. A adição do carregador foi feita com o objetivo de se elevar a concentração de irídio e assim evitar perdas no processo. O cadinho foi levado à estufa a  $60^\circ\text{C}$ , e então adicionou-se  $4,5 \text{ g}$  de  $\text{Na}_2\text{O}_2$ .

O cadinho foi levado à mufla por cerca de 2 horas ( $30 \text{ min}$  a  $200^\circ\text{C}$  e  $1,5 \text{ h}$  a  $490^\circ\text{C}$ ), e o fundido foi dissolvido com  $50 \text{ mL}$  de água aquecida e  $45 \text{ mL}$  de ácido clorídrico  $6 \text{ M}$ . A solução obtida foi levada à ebulição e filtrada em papel de filtro Whatman 40 para a eliminação de silicatos insolúveis. A solução filtrada foi levada novamente à ebulição e então adicionou-se  $2 \text{ mL}$  da solução de telúrio metálico  $1 \text{ M}$  preparada conforme descrito por Stockman (1983). Em seguida foram adicionados  $10 \text{ ml}$  de solução de cloreto de estanho  $1 \text{ M}$ , recém-preparada, e após fervura da solução e coagulação do precipitado de Te, foram adicionados mais  $1 \text{ mL}$  da solução de Te. Após a coagulação do precipitado, a solução foi filtrada a vácuo em papel Millipore, tipo RA e o precipitado recolhido foi seco sob lâmpada de raios infra-vermelho e acondicionado em envelope de polietileno para as medidas de atividade.

As medidas da radiação gama foram realizadas em um detector de Ge hiperpuro, marca Ortec, com resolução de  $1,9 \text{ Kev}$  para o pico de  $1332 \text{ Kev}$  do  $^{60}\text{Co}$ , com amplificador de pulso e fonte de alta tensão marca Ortec e microcomputador tipo IBM/PC, contendo a placa ACE CARD 8K, Ortec.

O radioisótopo utilizado nas análises foi o  $^{192}\text{Ir}$ , que possui meia-vida de  $73,83 \text{ dias}$  e principais energia de raios gama de  $316,5 \text{ KeV}$  e  $467,9 \text{ KeV}$ .

Os padrões foram contados por  $30 \text{ minutos}$  e as amostras por  $12 \text{ horas}$ .

Determinação do rendimento radioquímico: O rendimento da separação radioquímica foi determinado utilizando-se traçador radioativo de irídio. Uma alíquota de uma solução de

irídio radioativo foi adicionada a 500mg do material de referência SARM7 (não irradiado) e a amostra foi submetida ao procedimento descrito. A atividade produzida no precipitado de Te obtido ao final da separação foi comparada à atividade correspondente à solução de traçador adicionada inicialmente:

## RESULTADOS E DISCUSSÃO

O rendimento químico obtido no presente trabalho foi de 59%. O rendimento para os métodos de determinação de irídio baseados na precipitação com Te têm apresentado variações. Stockman (1983) conseguiu obter um rendimento de 60% do irídio, já Stone e Crocket (1993) obtiveram um rendimento analítico de 80 a 90%. Este rendimento de 59% foi utilizado para correção dos teores obtidos.

As concentrações de irídio nos materiais de referência SARM7 e W-1, correspondentes a uma média de seis e três determinações, respectivamente, estão na tabela 1. Os desvios apresentados correspondem ao desvio padrão da média.

Tabela 1. Concentrações de irídio nos materiais de referência SARM7 E W-1 ( $\text{ng g}^{-1}$ )

MATERIAL DE REFERÊNCIA	CONCENTRAÇÃO DE IRÍDIO ( $\text{ng g}^{-1}$ )	VALOR CERTIFICADO ( $\text{ng g}^{-1}$ )
SARM7	$70 \pm 10$	$74 \pm 12$
W-1	$0,33 \pm 0,02$	0,28

Para o SARM7, os valores obtidos apresentaram boa exatidão, com erro relativo de 5%, e boa precisão (desvios entre as réplicas de 14%). Para o W-1, o teor de Ir apresentou concordância com o valor certificado dentro de um erro de 18%, o que pode ser considerado satisfatório para esse nível de concentração.

O limite de detecção experimental, para as condições analíticas descritas, na análise do W-1, foi de  $0,02 \text{ ng g}^{-1}$ . Esse limite foi calculado segundo a definição da IUPAC, onde o limite de detecção 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 três vezes o desvio padrão da área relativa à radiação de fundo na região de interesse no espectro de raios gama

Os resultados preliminares para o teor de irídio nos materiais de referência GXR-3 e GXR-6 encontram-se na tabela 2. Os valores apresentados correspondem a uma média de 5 determinações, e constituem uma contribuição para o conhecimento dos valores de irídio nesses materiais.

Tabela 2. Concentrações de irídio nos materiais de referência GXR-3 e GXR-6 ( $\text{ng g}^{-1}$ )

MATERIAL DE REFERÊNCIA	CONCENTRAÇÃO DE IRÍDIO ( $\text{ng g}^{-1}$ )
GXR-3	$0,084 \pm 0,014$
GXR-6	$0,17 \pm 0,04$



## **CONCLUSÕES**

Os resultados obtidos mostraram que o método pode ser aplicado a diferentes matrizes, possibilitando a determinação de irídio em concentrações da ordem de  $\text{sub ng g}^{-1}$ , com boa exatidão e precisão.

A metodologia proposta é relativamente simples e apresenta a sensibilidade adequada ao estudo de anomalias de irídio.

**AGRADECIMENTOS:** Ao CNPq e FAPESP pelo apoio financeiro.

## **REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS**

- ALVAREZ, I.W.; ALAVAREZ, W.; ASARO, F.; MICHEL, H.V. (1980) Extraterrestrial cause for the cretaceous-tertiary extinction. *Science*, **208**:1095-1108.
- ENZWEILER, J.; POTTS, P.J.; JARVIS, K.E. (1995). Determination of platinum, palladium, ruthenium and iridium in geological samples by isotope dilution inductively plasma mass spectrometry using a sodium peroxide fusion and tellurium coprecipitation. *Analyst*, **120**: 1391-1395.
- NOGUEIRA, C.A. & FIGUEIREDO, A.M.G. (1995). Radiochemical neutron activation analysis of Pt, Pd, Ir and Au in selected geological reference materials. A comparison of procedures based on aqua regia leaching and sodium peroxide sintering. *Analyst*, **120**: 1441-1443.
- STOCKMAN, H.W. (1983). Neutron activation determination of noble metals in rocks: a rapid radiochemical separation based on tellurium coprecipitation. *J. Radional. Chem.*, **78**(2), 307-317.
- STONE, W.E. & CROCKET, J.H. (1993). Determination of noble and allied trace metals using radiochemical neutron activation analysis with tellurium coprecipitation. *Chemical Geology*, **106**:219-228
- WESTLAND, A.D. (1989), Inorganic chemistry of the platinum group elements. In: *Platinum Group Elements: Mineralogy, Geology, Recovery*. Ed. L.J. Cabri, p.7-18.