



DETERMINAÇÃO DE IMPUREZAS EM MAGNÉSIO
METÁLICO POR ANÁLISE POR ATIVAÇÃO

LAURA T. ATALLA e F. W. LIMA



PUBLICAÇÃO IEA N.º **167**
Junho — 1968

INSTITUTO DE ENERGIA ATÔMICA
Caixa Postal 11049 (Pinheiros)
CIDADE UNIVERSITÁRIA "ARMANDO DE SALLES OLIVEIRA"
SÃO PAULO — BRASIL

DETERMINAÇÃO DE IMPUREZAS EM MAGNÉSIO METÁLICO

POR ANÁLISE POR ATIVAÇÃO *

Laura T. Atalla e F.W. Lima

Divisão de Radioquímica
Instituto de Energia Atômica
São Paulo - Brasil

Publicação IEA Nº 167
Junho - 1968

* Apresentado no XVI Congresso Brasileiro de Química, promovido pela Associação Brasileira de Química e realizado de 5 a 11 de novembro de 1967 em Campinas, S.P..

Comissão Nacional de Energia Nuclear

Presidente: Prof. Uriel da Costa Ribeiro

Universidade de São Paulo

Reitor: Prof.Dr. Luis Antonio da Gama e Silva

Instituto de Energia Atômica

Diretor: Prof. Rômulo Ribeiro Pieroni

Conselho Técnico-Científico do IEA

Prof.Dr. José Moura Gonçalves	}	pela USP
Prof.Dr. José Augusto Martins		
Prof.Dr. Rui Ribeiro Franco	}	pela CNEN
Prof.Dr. Theodoreto H.I. de Arruda Souto		

Divisões Didático-Científicas

Divisão de Física Nuclear -

Chefe: Prof.Dr. Marcello D.S. Santos

Divisão de Radioquímica -

Chefe: Prof.Dr. Fausto Walter de Lima

Divisão de Radiobiologia -

Chefe: Prof.Dr. Rômulo Ribeiro Pieroni

Divisão de Metalurgia Nuclear -

Chefe: Prof.Dr. Tharcísio D.S. Santos

Divisão de Engenharia Química -

Chefe: Lic. Alcídio Abrão

Divisão de Engenharia Nuclear -

Chefe: Engº Pedro Bento de Camargo

Divisão de Operação e Manutenção de Reatores -

Chefe: Engº Azor Camargo Penteado Filho

Divisão de Física de Reatores -

Chefe: Prof. Paulo Saraiva de Toledo

Divisão de Ensino e Formação -

Chefe: Prof.Dr. Rui Ribeiro Franco

DETERMINAÇÃO DE IMPUREZAS EM MAGNÉSIO METÁLICO

POR ANÁLISE POR ATIVAÇÃO *

Laura T. Atalla e F.W. Lima

RESUMO

Amostras de magnésio metálico foram analisadas por radioativação. Foram determinadas principalmente as impurezas de alta secção de choque para absorção de nêutrons térmicos. Foram analisadas também impurezas de baixo ponto de volatilização e que poderiam acompanhar o magnésio durante o processo de fabricação. São examinadas e discutidas as possíveis causas de erro em tais análises.

INTRODUÇÃO

A análise por ativação permite analisar materiais praticamente puros, isto é, onde as impurezas estão presentes no nível de partes por milhão e até mesmo de partes por bilhão. Por causa de sua alta sensibilidade para a determinação de um grande número de elementos, é método de grande aplicação em análises de materiais que entram no processamento de urânio de pureza nuclear, porque esses materiais devem obedecer a especificações analíticas rigorosas, para evitar uma possível impurificação do urânio.

O magnésio, por exemplo, usado na redução do UF_4 para produzir urânio metálico, deve ser de alta pureza, principalmente quanto a elementos de secção de choque alta para nêutrons térmicos.

A cadeira de Metalurgia dos Metais Não Ferrosos, da Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, vem efetuando o es-

* Apresentado no XVI Congresso Brasileiro de Química, promovido pela Associação Brasileira de Química e realizado de 5 a 11 de novembro de 1967 em Campinas, S.P..

tudo de produção de magnésio metálico. Amostras deste material foram analisadas por ativação examinando-se principalmente as impurezas de alta secção de choque para absorção de nêutrons lentos, visto que um dos usos possíveis para este magnésio é o de redução de UF_4 para produção de urânio metálico para fins nucleares. Foram analisadas também impurezas constituídas por elementos de baixa temperatura de volatilização e que poderiam acompanhar o magnésio durante o processo de fabricação.

O método que foi adotado na análise reúne várias técnicas gerais de Radioquímica⁽¹⁾ que foram aplicadas levando em consideração o elemento a ser determinado e sua maior ou menor proporção na amostra.

Antes de proceder a análise propriamente dita foi feita uma irradiação de amostra do metal, durante 10 minutos, em fluxo de neutrons térmicos correspondentes a 10^{12} n/s.cm². Depois de esperar o decaimento do Mg-27 de 9,5 minutos de meia-vida foi examinado o espectro de energia dos raios gama e constatada a presença de Mn-56 e outras impurezas que não puderam ser identificadas com precisão. Após uma irradiação de 8 horas e resfriamento de 24 horas puderam ser observados picos em 0,53 Mev (Cu-64, As-76 ou Sb-122), 0,33 Mev (Cr-51), 0,44 Mev (Zn-69) e outros não muito bem definidos.

Como as indicações fornecidas pela análise qualitativa obtida por essas irradiações foram insuficientes, foram pesquisadas impurezas julgadas prováveis pelo processamento a que foi submetido o material. Visto que o mesmo foi produzido por processo de volatilização era de se supor a presença de impurezas voláteis tais como arsênico, antimônio, zinco e outros. Além disso, a determinação do cádmio também foi julgada necessária, por causa da alta secção de choque desse elemento. O cálcio e o silício também foram determinados, porque o magnésio foi obtido a partir de dolomita, sendo então de se esperar a presença desses elementos como

impureza.

PARTE EXPERIMENTAL

Análise sem Separação Química

Determinação de manganês

Como já foi mencionado, uma irradiação curta de uma pequena amostra do material, depois de um resfriamento de pouco mais de uma hora, apresenta um espectro de energias gama onde praticamente só aparece o pico de 0,85 Mev do Mn-56. Esse fato tornou muito simples a determinação desse elemento. Cerca de 30 miligramas de amostra foram irradiados, juntamente com um padrão de 10 microgramas de manganês em fluxo de 10^{12} n/s.cm² durante 5 minutos. Depois de decaimento do Mg-27, foram comparados os espectros do padrão e amostra e determinado o teor de manganês. As análises foram feitas em duplicata, sendo que os resultados para este elemento e para os demais analisados constam da Tabela I.

Determinação de sódio

Para esta determinação não houve necessidade de processamento químico, se bem que tenha sido necessário a destruição da amostra, porque foi preciso dissolvê-la e tomar alíquota para a contagem. Foram irradiadas amostras de 250 a 300 miligramas de magnésio e padrões de 100 microgramas de sódio em fluxo de 10^{13} n/s.cm² durante 8 horas.

Nas irradiações de magnésio e alumínio deve-se levar em consideração o sódio-24 formado pelas reações (n,p) e (n, α), respectivamente, que têm lugar com nêutrons rápidos.

No caso do magnésio, portanto, tem-se a formação de sódio-24 obtido por duas reações: uma proveniente do próprio magnésio,



e outra por ativação do sódio-23 existente, como impureza, no magnésio, i.e.,



Como só nos interessa a segunda reação, é necessário, primeiramente, irradiar amostras e padrões de tal maneira que recebam só o fluxo de nêutrons rápidos, isto é, onde só se verifique a primeira reação. Em seguida devem-se irradiar amostras e padrões que recebam o fluxo total, isto é, onde têm lugar as duas reações. A primeira reação se consegue envolvendo amostras e padrões em fôlha de cádmio que é um ótimo absorvedor de nêutrons térmicos e assim o fluxo de nêutrons térmicos é praticamente cortado.

Os padrões de sódio que acompanham os dois tipos de irradiação permitem calcular quanto sódio-24 é obtido por reação (n,γ) nas duas condições. Obtem-se assim duas expressões:

$$(n,p){}^{24}\text{Na} + (n,\gamma){}^{24}\text{Na}_1 = A_1 \quad (1)$$

$$(n,p){}^{24}\text{Na} + (n,\gamma){}^{24}\text{Na}_2 = A_2 \quad (2)$$

onde $(n,p){}^{24}\text{Na}$ é a atividade do ${}^{24}\text{Na}$ formado na reação ${}^{24}\text{Mg}(n,p){}^{24}\text{Na}$, $(n,\gamma){}^{24}\text{Na}$ do formado na reação ${}^{23}\text{Na}(n,\gamma){}^{24}\text{Na}$. O índice 1 e 2 - equações (1) e (2) - dizem respeito às irradiações sem e com blindagem de cádmio. Conforme será mostrado na DISCUSSÃO (Atenuação do fluxo ...) as atividades $(n,p){}^{24}\text{Na}_1$ e $(n,p){}^{24}\text{Na}_2$ podem ser tomadas, dentro dos erros experimentais, como aproximadamente iguais. A relação $(n,\gamma){}^{24}\text{Na}_1$ e $(n,\gamma){}^{24}\text{Na}_2$ é obtida pela relação das atividades entre os padrões irradiados nas mesmas condições. Sendo B_1 a atividade do padrão correspondente à equação (1)

e B_2 a atividade do padrão correspondente à equação (2), tem-se:

$$(n, \gamma)^{24}\text{Na}_2 / (n, \gamma)^{24}\text{Na}_1 = B_2 / B_1$$

subtraindo (2) e (1) tem-se:

$$(n, \gamma)^{24}\text{Na}_1 - (n, \gamma)^{24}\text{Na}_2 = A_1 - A_2$$

$$\therefore (n, \gamma)^{24}\text{Na}_1 (1 - B_2 / B_1) = A_1 - A_2$$

$$\therefore (n, \gamma)^{24}\text{Na}_1 = B_1 (A_1 - A_2) / (B_1 - B_2)$$

As atividades A_1 , B_1 foram determinadas por contagem em espectrômetro de raios gama usando-se o pico de 1,37 Mev do ^{24}Na . Os resultados constam da Tabela I.

Análise com Separações Químicas

Determinação de silício

Para determinação foram usadas duas amostras de cerca de 200 miligramas de magnésio cada uma e dois padrões de silicato de sódio, contendo cada um 100 microgramas de silício. As amostras e padrões depois de irradiados foram submetidos, paralelamente, ao mesmo processamento químico.

A irradiação foi de duas horas em fluxo de nêutrons térmicos 10^{12} n/s.cm². Logo após a irradiação as amostras e padrões foram tratados com ácido nítrico diluído em presença de 10 miligramas de carregadores de todas as impurezas prováveis (Mn, As, Sb, Cr, Cu, Cd, Zn, Na) e de 20 miligramas de silício na forma de silicato de sódio. Foram adicionados 2 mililitros de ácido sulfúrico a cada solução as quais foram aquecidas até despreendimento de anidrido sulfúrico. Depois de esfriar foram juntados 20 mililitros de água, aqueceu-se e filtrou-se a sílica insolubilizada. Em seguida secou-se, calcinou-se em cadinhos de platina e fez-se fusão com mis

tura de carbonatos de sódio e potássio. A massa fundida foi dissolvida em água e como a impureza com atividade predominante era o manganês, a purificação da sílica foi feita visando em particular a eliminação do Mn-56 cuja meia-vida é praticamente igual à do Si-31 (2,58 hs para o Mn-56 e 2,60 hs para o Si-31).

À solução dos carbonatos foram adicionados gôta a gôta 0,5 mililitros de solução de cloreto de manganês (5 mg de Mn), com agitação e em seguida foi centrifugado o carbonato de manganês. Essa operação foi repetida no líquido sobrenadante e o precipitado centrifugado novamente. O sobrenadante foi transferido para um copo de 100 mililitros, acidulado com ácido clorídrico, aquecido e levado à secura para insolubilização da sílica. O resíduo foi retomado em ácido clorídrico diluído, aquecido para a dissolução dos sais solúveis, filtrado e montada a amostra para contagem beta.

Os dois padrões e as duas amostras foram montados de maneira a se obter a mesma geometria. Foi seguida a meia-vida durante 24 horas para confirmar a pureza das amostras. Foi também examinado o espectro de energias gama e confirmada a ausência de Mn-56.

O rendimento químico das separações foi feito calcinando separadamente os quatro precipitados, depois do decaimento do Si-31, e pesando o cadinho antes e depois da fluorização da sílica. O rendimento variou de 70 a 85% e os resultados das análises constam da Tabela I.

Determinação de arsênico

O arsênico foi determinado pelo método de Gutzeit-radioquímico⁽²⁾. Consiste na dissolução, em ácido nítrico, da amostra irradiada e em presença de 50 microgramas de arsênico adicionado na forma de arsenito de sódio. A redução do arsênico é feita com zinco metálico e cloreto estanoso e a arsina que se desprende é retida em papel de filtro embebido em cloreto de mercúrio o qual é

em seguida contado utilizando-se contadores Geiger ou de cintilação.

O rendimento desta operação é superior a 95%. Uma comparação com padrões de arsênico, igualmente processados, permitiu a determinação deste elemento.

Para esta determinação foram usadas amostras de 30 a 40 miligramas de magnésio irradiadas durante 8 horas em fluxo de 10^{13} n/s.cm². (ver resultados na Tabela I).

Determinação de antimônio e molibdênio

Foram usadas amostras de cerca de 100 miligramas de magnésio, padrões de 0,5 microgramas de antimônio (como antimonito de sódio) e 10 microgramas de molibdênio (como molibdato de amônio) e irradiação de 8 horas em fluxo de 10^{13} n/s.cm².

As amostras irradiadas foram dissolvidas em mistura de ácidos nítrico e clorídrico diluídos, em presença de 20 miligramas de antimônio (como cloreto de antimônio) e 20 miligramas de molibdênio (como molibdato de amônio).

Foram precipitados os sulfetos em meio ácido, centrifugados, lavados e dissolvidos em ácido clorídrico concentrado e a quente e o gás sulfídrico eliminado por ebulição. A solução foi diluída com igual volume de água e o molibdênio foi extraído com três porções de 5 mililitros de éter.

O molibdênio foi reextraído com éter e a solução aquosa foram adicionados 0,5 mililitros de solução de cloreto férrico (5 mg de ferro) e precipitado o hidróxido férrico com hidróxido de sódio. O filtrado foi acidulado com ácido nítrico diluído e adicionada a solução de alfa-benzoinoximã. O precipitado foi centrifugado e dissolvido em hidróxido de sódio. Em seguida foram repetidas as últimas operações (precipitação do hidróxido de ferro e do oxinato de molibdênio).

A atividade do precipitado foi comparada com a do padrão, usando-se para esta análise o pico de 0,14 Mev do Tc-99 proveniente da desintegração do Mo-99 por emissão beta menos.

O rendimento foi calculado pesando o óxido de molibdênio obtido por calcinação do precipitado.

Para determinação do antimônio, a solução clorídrica de antimônio (depois da extração do molibdênio em éter) foram adicionados 10 miligramas de arsênico (como arsenito de sódio) e aproximadamente 5 gramas de hipofosfito de sódio. A solução foi fervida durante cerca de 15 minutos para provocar a redução do arsênico. Este foi filtrado e repetida a operação (adição de arsenito de sódio e redução do arsênico). Ao novo filtrado foram adicionados carregadores de cobre, zinco, cádmio, manganês, cromo e cobalto (10 miligramas de cada nas formas de nitrato de cobre, nitrato de zinco; nitrato de cádmio, cloreto de manganês, cloreto de cromo, nitrato de cobalto). A solução foi diluída com água de maneira a ser aproximadamente 2N em ácido clorídrico e, em seguida, foram precipitados os sulfetos de cobre e de antimônio. O precipitado foi centrifugado, foi eliminado o sobrenadante, lavado três vezes com ácido clorídrico 2N, saturado com gás sulfídrico, centrifugando-se e eliminando-se o sobrenadante cada vez. Finalmente a mistura de sulfeto de antimônio e cobre foi tratada com sulfureto de sódio e filtrado o sulfureto de cobre. No filtrado foi reprecipitado o sulfureto de antimônio, acidulando a solução. O precipitado foi centrifugado, lavado várias vezes com ácido clorídrico normal, saturado de gás sulfídrico, e finalmente passado para um filtro e este para um tubo de contagem.

O pico correspondente à energia de 0,56 Mev foi comparado com o do padrão e depois foi determinado o rendimento, pesando o óxido de antimônio (Sb_2O_4) obtido por calcinação e oxidação do sulfeto.

Determinação de prata, cálcio, cobalto e zinco

Foram irradiadas duas amostras de magnésio de cêrca de 100 miligramas cada, fluxo de 10^{13} n/s.cm² durante 16 horas, com pa drões de 10 microgramas cada de prata, cálcio, cobalto e zinco.

As amostras foram dissolvidas com ácido nítrico diluído em presença de 20 miligramas de carregadores de cada um dos quatro elementos a serem determinados, na forma de nitratos. Foram adicio nadas algumas gotas de ácido clorídrico diluído para precipitar o cloreto de prata. O cloreto de prata foi centrifugado e o sobrena dante foi guardado para as outras determinações.

O precipitado foi dissolvido em hidróxido de amônio e depois adicionadas algumas gotas de cloreto férrico (10% em ferro). Foi centrifugado o hidróxido de ferro formado e separado do sobre nadante. Neste foi precipitado o sulfeto de prata por adição de sul feto de amônio e em seguida centrifugado. O sulfeto de prata foi dissolvido com algumas gotas de ácido nítrico concentrado, foi eli minado o gás sulfídrico por ebulição e na solução, diluída com 20 mililitros de água, foi precipitado o óxido de prata (Ag₂O) por meio de hidróxido de sódio a 10%. O precipitado foi centrifugado, sepa rado do sobrenadante, lavado duas vêzes com solução diluída de hi dróxido de sódio (0,5%) e dissolvido num múnimo de ácido sulfídri co concentrado. A solução foi diluída com água e precipitado o io dato de prata pela adição de 5 mililitros de iodato de potássio a 10%. O precipitado foi centrifugado, separado do sobrenadante, dis solvido em hidróxido de amônio e reprecipitado com algumas gotas de ácido sulfúrico diluído. O iodato de prata foi filtrado por um pe queno filtro, prêviamente tarado, secado e pesado para cálculo do rendimento.

O papel de filtro com o precipitado foi depois transfe rido para um tubo de contagem e comparada a atividade dos picos de energia correspondentes a 0,66 e 0,89 Mev com os correspondentes do padrão.

Para determinar-se o cobalto, o filtrado do cloreto de prata foi alcalinizado por meio de algumas gotas de hidróxido de amônio concentrado e foi adicionado sulfureto de amônio até precipitação completa dos sulfetos de zinco e cobalto. O precipitado foi centrifugado e o sobrenadante foi guardado para a determinação de cálcio.

A mistura de sulfetos de zinco e cobalto foi dissolvida em ácido clorídrico diluído, foram adicionados 5 miligramas de cromo (como cloreto de cromo) e a solução foi mantida em ebulição durante 10-15 minutos para eliminar o gás sulfídrico. Em seguida foi precipitado o hidróxido de cobalto pela adição de excesso de hidróxido de sódio (10%) e algumas gotas de água oxigenada (10 volumes). O precipitado foi centrifugado e o sobrenadante foi guardado para determinação de zinco. O hidróxido de cobalto foi dissolvido em ácido clorídrico e à solução juntado cloreto férrico (5 mg de Fe) e precipitado o hidróxido férrico por meio de hidróxido de amônio a 10%. O filtrado foi acidulado com ácido clorídrico concentrado e adicionados 10 miligramas de cobre (como cloreto de cobre). Foi precipitado o sulfeto de cobre com gás sulfídrico e em seguida filtrado. À solução foi adicionado hidróxido de amônio concentrado e algumas gotas de sulfeto de amônio. O sulfeto de cobalto foi centrifugado e dissolvido num mínimo de ácido sulfúrico concentrado. A solução foi diluída com água e fervida para eliminar o gás sulfídrico. Foram adicionados 3 mililitros da solução de alfa-nitroso-beta-naftol e o precipitado foi filtrado. O filtro com o precipitado foi transferido para um tubo de contagem e comparada a atividade dos picos de 1,17 e 1,33 Mev do Co-60 com a do padrão. Em seguida o filtro e precipitado foram calcinados para o cálculo do rendimento da recuperação.

Para determinar-se o zinco o sobrenadante da centrifugação do hidróxido de cobalto foi acidulado com ácido clorídrico concentrado e foram adicionados 10 miligramas de cobre (cloreto de cobre). Foi precipitado o sulfeto de cobre, centrifugado, e o so-

brenadante foi fervido para eliminação do gás sulfídrico. Adicionaram-se 0,5 mililitros de solução de cloreto férrico (10% em Fe) e gotas de amoníaco concentrado para precipitação do hidróxido de ferro que em seguida foi centrifugado. O sobrenadante foi separado, acidulado com gotas de ácido nítrico concentrado e adicionados um mililitro de ácido oxálico (10%), 5 miligramas de cobalto (como nitrato) e KHgSCN . A solução foi resfriada a 0°C para precipitação do $\text{Zn}(\text{HgSCN})_2$. O precipitado foi centrifugado, dissolvido em ácido nítrico concentrado quente, diluído e acertado a pH 5 com hidróxido de amônio diluído e ácido acético diluído. Foram adicionados 3 mililitros de solução de quinaldato de sódio e filtrado o quinaldato de zinco. Esse precipitado foi dissolvido com ácido nítrico diluído e reprecipitado nas condições convenientes. O precipitado foi filtrado e transferido para tubo de contagem para comparação do pico de 1,12 Mev do Zn-65 com o respectivo padrão. Em seguida foi calcinado e pesado para o cálculo do rendimento da separação química.

Para determinar-se o cálcio o sobrenadante da centrifugação dos sulfetos de zinco e cobalto foi acidulado com algumas gotas de ácido clorídrico concentrado e fervido para eliminar o gás sulfídrico. Depois de neutralizado com hidróxido de amônio, foram adicionados 5 mililitros de solução de oxalato de amônio a 10%, fervido e deixado decantar durante uma hora. O oxalato de cálcio foi centrifugado e depois dissolvido em ácido nítrico diluído. O ácido oxálico foi destruído por meio de cloreto de potássio, foram adicionados 5 miligramas de ferro (como cloreto férrico) e precipitado o hidróxido férrico com hidróxido de amônio. O precipitado foi centrifugado e no sobrenadante foi reprecipitado o oxalato de cálcio.

O precipitado foi passado para um filtro e transferido para um tubo de contagem. No exame do espectro de raios gama foi usado, para comparação com o padrão, o pico de 0,16 Mev do Sc-47, formado por desintegração beta do Ca-47. O precipitado foi depois calcinado e calculado o rendimento a partir do peso de óxido de cálcio.

Determinações de ouro, cromo, cobre e cádmio

Para essas determinações usaram-se duas amostras de aproximadamente 100 miligramas e a irradiação foi de 16 horas ... (dois períodos de oito horas) em fluxo de 10^{13} n/s.cm². Também foram irradiados padrões de 0,1 microgramas de ouro, 10 microgramas de cromo, 1 micrograma de cobre e 10 microgramas de cádmio.

As amostras foram dissolvidas em ácido clorídrico diluído (20 mililitros de água e 5 mililitros de ácido clorídrico a 10%) em presença de carregadores de 0,1 miligramas de ouro (como cloreto aurico), 5 miligramas de zinco (como nitrato de zinco), 20 miligramas de cromo (como cloreto de cromo) e 20 miligramas de cobre (como nitrato de cobre).

A solução foi acertada para aproximadamente 0,5N em ácido clorídrico e passada em cerca de 1 mililitro de resina aniônica Amberlite IRA 410 (40-60 Mesh), na forma cloreto. A resina foi lavada com água, ácido nítrico 1 N e depois novamente com água. Nessas condições o ouro é quantitativamente retido. Como parte do zinco é também retida pela resina, deixa-se decair o zinco-69 de 14 horas de meia-vida, cujo espectro de raios gama tem um pico em 0,44 Mev (muito próximo do de 0,41 Mev do ouro-198) e comparam-se depois as atividades da resina e do padrão.

Ao efluente da resina foi adicionado hidróxido de amônio concentrado até reação alcalina e precipitados os sulfetos de cobre, cádmio, cromo e zinco. O precipitado foi centrifugado e tratado com ácido clorídrico 2N, onde só é insolúvel o sulfeto de cobre. Este foi separado dos demais por centrifugação e o sobrenadante foi guardado para as outras determinações. O sulfeto de cobre foi dissolvido em algumas gotas de ácido nítrico concentrado, a solução foi diluída com água e fervida para eliminação do gás sulfídrico. A seguir foram adicionadas 5 miligramas de manganês (como cloreto), 5 miligramas de fosfato de amônio, 5 mililitros de sulfato de sódio a 10% e 5 mililitros de sulfocianato de amônio a 10%.

A solução foi fervida durante alguns minutos e o sulfocianato de cobre foi separado por centrifugação. Algumas gotas de ácido nítrico concentrado dissolveram o precipitado, adicionaram-se 0,5 mililitros de solução de cloreto férrico (10% em ferro), 10 mililitros de água e hidróxido de amônio concentrado, gota a gota, até precipitar o hidróxido de ferro. Este foi eliminado por centrifugação. O sobrenadante foi acidulado com ácido acético e novamente precipitado o sulfocianato de cobre por meio de sulfeto de sódio e sulfocianato de amônio. O precipitado foi novamente dissolvido com algumas gotas de ácido nítrico concentrado, foi adicionado leve excesso de hidróxido de amônio diluído, água até 20 mililitros e 3 mililitros de solução alcóolica de salicilaldoxima a 2%. O precipitado foi filtrado e comparada a atividade do pico de 0,51 Mev do Cu-64 com a do padrão. Para o cálculo de rendimento o precipitado foi calcinado e o cobre foi determinado espectrofotometricamente a partir do seu complexo amoniacal.

Ao sobrenadante da centrifugação do sulfeto de cobre foi adicionado hidróxido de amônio até pH 5 para reprecipitar o sulfeto de cádmio. O precipitado foi centrifugado e o sobrenadante foi guardado para a determinação de cromo. O sulfeto de cádmio foi dissolvido em 5 mililitros de ácido clorídrico a 10% e a solução foi fervida para eliminação do gás sulfídrico. Adicionaram-se 5 miligramas de zinco (como nitrato) e solução de hidróxido de sódio a 10% para precipitar o hidróxido de cádmio. O precipitado foi centrifugado e, depois de eliminar o sobrenadante, foi dissolvido em 5 mililitros de ácido clorídrico a 10%. Adicionaram-se 5 miligramas de ferro (cloreto férrico) e hidróxido de amônio concentrado para precipitar o hidróxido de ferro. Este foi eliminado por filtração e ao filtrado, depois de acidulado com gotas de ácido clorídrico diluído, foram adicionados 5 mililitros de piridina e 5 mililitros de sulfocianato de potássio a 10%. O precipitado foi centrifugado, desprezado o sobrenadante e dissolvido em ácido clorídrico 0,6%. Foi feita uma segunda precipitação de sulfeto de cádmio com gás sulfí-

drico, o precipitado foi centrifugado e o sobrenadante desprezado. O sulfeto de cádmio foi dissolvido em 5 mililitros de ácido clorídrico a 5% e a solução foi fervida para eliminação do gás sulfídrico. Foram adicionados 5 miligramas de cobre (como nitrato), 5 mililitros de sulfito de sódio a 10% e 5 mililitros de sulfocianato de potássio a 10%. O precipitado de sulfocianato de cobre foi centrifugado e desprezado. No sobrenadante foi reprecipitado o sulfeto de cádmio em pH 5. O precipitado foi centrifugado, eliminado o sobrenadante e dissolvido em 5 mililitros de ácido clorídrico a 10%. Depois de eliminado o gás sulfídrico por fervura, a solução foi neutralizada com hidróxido de amônio a 10% e adicionados 5 mililitros de fosfato de amônio. A solução foi fervida e o fosfato duplo de cádmio e amônio foi precipitado. Depois de deixar decantar cerca de 30 minutos o precipitado foi filtrado, transferido para um tubo de contagem e comparado o pico de 0,33 Mev do In-115 formado por desintegração beta do Cd-115 com o do padrão. Observou-se o crescimento desse pico e foi feito o cálculo depois de atingido o equilíbrio. O precipitado foi calcinado e pesado o pirofosfato de cádmio para o cálculo do rendimento.

O sobrenadante da centrifugação do sulfeto de cádmio foi tratado com hidróxido de amônio diluído até reação alcalina para precipitar o cromo. O precipitado foi centrifugado e depois de eliminar o sobrenadante foi dissolvido em ácido nítrico diluído e a solução foi fervida para eliminação do gás sulfídrico. Foi adicionado hidróxido de amônio concentrado à solução até precipitação do hidróxido de cromo. O precipitado foi separado por centrifugação e depois dissolvido em 5 mililitros de ácido clorídrico a 10%. A solução foi diluída com 10 mililitros de água, adicionados 5 miligramas de ferro (cloreto), hidróxido de sódio a 10% em excesso e um mililitro de água oxigenada (10 vol). A solução com o precipitado foi fervida durante cerca de 10 minutos para oxidação de cromo a cromato. O hidróxido de ferro foi separado por filtração e ao filtrado foi adicionado ácido acético glacial e solução

de acetato de amônio a 10% até pH 5. A solução foi aquecida e adicionados 10 mililitros de cloreto de bário a 10%. O cromato de bário formado foi centrifugado, desprezado o sobrenadante, dissolvido em ácido clorídrico diluído e reprecipitado o cromato de bário levando a solução novamente a pH 5. O precipitado foi filtrado em filtro previamente tarado, lavado com água e álcool e analisado quanto à atividade comparativamente com o padrão. O rendimento foi determinado gravimetricamente.

Os resultados de todas as determinações constam da Tabela I. Na Tabela II estão os dados nucleares dos vários radioisótopos usados para as determinações de atividade.

TABELA I

Resultados das Análises (duplicata)

Elemento	Resultados (ppm)
Mn	145 - 152
Si	82 - 85
As	5,4 - 5,9
Cu	9,6 - 9,2
Ca	1767 - 1820
Cr	0,49 - 0,37
Sb	0,22 - 0,34
Cd	0,45 - 0,58
Zn	152 - 184
Ag	2,1 - 1,7
Na	114 - 131
Au	< 6 ppb
Co	< 80 ppb
Mo	< 20 ppb

TABELA II

Dados nucleares dos radioisótopos dos elementos analisados

Reação Nuclear	% de isótopo no alvo	σ * (barns)	Meia-vida	Radiação usada para medida (Mev)
$^{55}\text{Mn}(n, \gamma) ^{56}\text{Mn}$	100	13,3	2,58 h	γ - 0,85
$^{30}\text{Si}(n, \gamma) ^{31}\text{Si}$	3,1	0,11	2,6 h	β^- - 1,48
$^{75}\text{As}(n, \gamma) ^{76}\text{As}$	100	5,4	1,1 d	γ - 0,55
$^{63}\text{Cu}(n, \gamma) ^{64}\text{Cu}$	69	4,3	12,8 h	γ - 0,51
$^{46}\text{Ca}(n, \gamma) ^{47}\text{Ca} \xrightarrow{\beta^-} ^{47}\text{Sc}$	0,0032	0,3	4,7 d - 3,4 d	γ - 0,16
$^{50}\text{Cr}(n, \gamma) ^{51}\text{Cr}$	4,4	13,5	27 d	γ - 0,32
$^{121}\text{Sb}(n, \gamma) ^{122}\text{Sb}$	57	6,8	2,8 d	γ - 0,56
$^{114}\text{Cd}(n, \gamma) ^{115}\text{Cd} \xrightarrow{\beta^-} ^{115}\text{In}$	28,8	1,1	2,2 d - 4,5 h	γ - 0,33
$^{64}\text{Zn}(n, \gamma) ^{65}\text{Zn}$	48,9	0,5	245 d	γ - 1,12
$^{109}\text{Ag}(n, \gamma) ^{110}\text{Ag}$	100	3,2	253 d	γ - 0,66-0,89
$^{23}\text{Na}(n, \gamma) ^{24}\text{Na}$	100	0,53	15 h	γ - 1,37
$^{197}\text{Au}(n, \gamma) ^{198}\text{Au}$	100	98	2,7 d	γ - 0,41
$^{59}\text{Co}(n, \gamma) ^{60}\text{Co}$	100	20	5,2 a	γ - 1,17-1,33
$^{98}\text{Mo}(n, \gamma) ^{99}\text{Mo} \xrightarrow{\beta^-} ^{99}\text{Tc}$	23,8	0,45	2,8 d - 6 h	γ - 0,14

* Seção de choque para a reação nuclear mencionada.

DISCUSSÃO

Uma análise química completa para todos os elementos acompanhantes do elemento principal (matriz), i.e., aquele presente em maior proporção em uma dada amostra, é tarefa altamente trabalhosa. Com exceção de alguns métodos instrumentais, tal seja o por espectrografia de emissão o único que pode determinar de uma só vez vários elementos, os demais pressupõem separações químicas clássicas que levem a um menor número de elementos a serem finalmente determinados quantitativamente nesse grupo, quando não ao isolamento de cada elemento individualmente para a determinação final.

O método de análise por ativação não contorna este inconveniente. Permite a determinação de vários elementos presentes em uma determinada matriz de modo mais completo que os métodos químicos clássicos o permitiriam, visto ser a sensibilidade do método por ativação, em geral, muito maior que as dos demais métodos.

Conforme se viu no corpo do trabalho foram necessários, como o seriam para outros métodos, separações químicas para os vários elementos a serem analisados.

Em alguns casos, dependendo do tipo de matriz, alguns elementos podem ser determinados diretamente sem processamento químico da amostra. É o caso do manganês e do sódio na amostra de magnésio de alta pureza. A alta secção de choque para a reação
 $^{55}\text{Mn}(n,\gamma)^{56}\text{Mn}$, aliada à porcentagem de 100% do isótopo alvo (^{55}Mn) e ainda à meia-vida relativamente curta do radioisótopo ^{56}Mn , fazem com que a determinação do manganês, por ativação, seja extremamente sensível, mesmo em presença dos demais elementos impurezas e da própria matriz (magnésio). O mesmo é válido para o sódio, embora, no presente trabalho, tenha sido necessário a dissolução da amostra para se tomar alíquotas, face às massas relativamente altas de amostra (250 a 300 miligramas) inicialmente utilizadas.

No caso particular das amostras de magnésio analisadas,

a quantidade de sódio era suficientemente alta (~100 ppm) para permitir o cálculo apresentado quando da descrição do método adotado para a análise desse elemento, i.e., irradiação com e sem proteção de folhas de cádmio. Para baixo teores de sódio a atividade $(n,\gamma)^{24}\text{Na}_1$ é da mesma ordem de grandeza que os erros das determinações A_1 e A_2 . Para tais casos é necessário uma separação prévia do sódio, a ser analisado, da matriz de magnésio.

Para o caso de materiais de alta pureza, como é o do material em discussão, o método de ativação supera, em geral, os demais de alta sensibilidade, visto ser o único que pode impedir contaminação da amostra em análise por elementos da mesma natureza que os que estão sendo analisados. A amostra pode ser irradiada tal como é apresentada, dispensando dissolução prévia ou quaisquer outros tratamentos análogos; muitas vezes os próprios reagentes, em que pese serem de grau analítico, têm impurezas em proporções superiores àquelas da amostra. Uma vez irradiada a amostra e tornados radioativos os elementos a serem determinados, qualquer contaminação introduzida por reagentes, por exemplo, e constituída pelos próprios elementos a serem analisados, não perturba o andamento da análise, visto que o equipamento de contagem só acusará os elementos tornados radioativos e que estavam presentes antes da eventual contaminação. Esta peculiaridade, de um certo modo "sui generis", do método de análise por ativação, já foi discutida mais amplamente por Lima ⁽³⁾ em outra publicação.

Reações Interferentes

Os radioisótopos de alguns dos elementos analisados poderiam ter sido formados por outras reações nucleares que não as (n,γ) , conforme indicado na Tabela III.

Nessas condições os resultados apresentados para cromo, manganês e cobalto, na Tabela I, poderiam estar errados por excesso.

TABELA III

Reações Interferentes

Elemento a ser analisado	Reação	Seção de choque (milibarns) (ref. 4)	Nº
Cr	$^{54}\text{Fe}(n, \alpha)^{51}\text{Cr}$	0,37	(1)
Mn	$^{56}\text{Fe}(n, p)^{56}\text{Mn}$	0,44	(2)
	$^{59}\text{Co}(n, \alpha)^{56}\text{Mn}$	35	(3)
Co	$^{63}\text{Cu}(n, \alpha)^{60}\text{Co}$	-	(4)
	$^{60}\text{Ni}(n, p)^{60}\text{Co}$	5	(5)

Preliminarmente, entretanto, deve-se notar que as seções de choque, para as reações acima representadas, são tôdas baixas. Dessa maneira as quantidades dos isótopos ^{51}Cr , ^{56}Mn e ^{60}Co , formados segundo as reações da Tabela III, sô serão representativas se os isótopos alvos, i.e., ^{54}Fe , ^{56}Fe , ^{59}Co , ^{63}Cu e ^{60}Ni , existirem, na matriz de magnésio, em grande quantidade.

Quanto ao cobalto, o resultado apresentado na Tabela I, englobaria o cobalto existente no magnésio mais o decorrente das reações (4) e (5). Aquêlê resultado (< 80 ppb), entretanto, indica que o elemento está em muito baixa proporção original, não importando, portanto, que o resultado englobe o cobalto formado como consequência das reações (4) e (5) e o formado segundo a reação $^{59}\text{Co}(n, \gamma)^{60}\text{Co}$.

A baixa proporção de cobalto já indica que a reação (3), em que se formaria ^{56}Mn , é sem importância e portanto o resultado para manganês, na Tabela I, não é afetado, dentro da precisão das

análises em duplicatas, pelo ^{56}Mn eventualmente formado pela reação (3).

A quantidade de ^{51}Cr , formada pela reação (1), pode ser calculada da expressão

$$A_{\text{Cr-Fe}} = \lambda N^* = \sigma_r N \phi_r (1 - e^{-\lambda t})$$

com

$$\sigma_r = 0,00037 \times 10^{-24} \text{ cm}^2$$

$$\phi_r \approx 10^{11} \text{ n/s.cm}^2 \quad (\text{fluxo de nêutrons rápidos})$$

$$N = N(^{54}\text{Fe}) = 9,3 \times 10^4 \text{ átomos (correspondentes à proporção de 15 ppm de ferro}^{(a)} \text{ nas 100 miligramas de amostra de magnésio).}$$

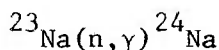
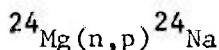
Utilizando-se êstes dados e tomando o tempo de irradiação correspondente à saturação, i.e., $t(\text{irradiação}) \gg 27$ dias, pode-se determinar a massa de cromo formada como consequência da reação (1) a qual é da ordem de 10^{-13} microgramas, ou seja, 10^{-12} ppm. Esta quantidade é desprezível comparada com a constante da Tabela I, i.e., cêrca de 0,5 ppm.

Anàlogamente pode ser feito o cálculo da quantidade de manganês formada pela reação (2), que também é da mesma ordem de grandeza que a anterior para o cromo.

Atenuação do fluxo de nêutrons rápidos nas análises de sódio

No caso da determinação do sódio, no cálculo feito a fim de levar em conta o ^{24}Na formada nas reações

(a) A determinação do ferro por ativação exigiria irradiação da amostra de magnésio durante vários dias. Para se poder calcular a influência do ferro na formação de ^{51}Cr o ferro foi analisado espectrofotometricamente.



foi admitido que $(n,p){}^{24}\text{Na}_1$ e $(n,\gamma){}^{24}\text{Na}_2$ eram iguais, isto é, não foi considerada a atenuação do fluxo de nêutrons rápidos quando a amostra era envolvida pela fôlha de cádmio.

A secção de choque total de absorção para o cádmio, cujo limiar é a 7,5 Mev⁽⁵⁾, é igual a 4 barns⁽⁶⁾. A atenuação do fluxo I_0 (rápido), sem cádmio, para o fluxo I (rápido), após envolver-se a amostra de magnésio com uma fôlha de cádmio de 0,05 centímetros de espessura, pode ser calculada por

$$\begin{aligned} I/I_0 &= e^{-N\sigma x} = e^{-4,64 \cdot 10^{22} \cdot 4 \cdot 10^{-24} \cdot 5 \cdot 10^{-2}} \\ &= e^{-0,009} = 0,993 \end{aligned}$$

e portanto a absorção de nêutrons rápidos é $(1 - 0,993) = 0,007 = 0,7\%$ que é muito menor que a precisão dos resultados em suplicas, para sódio, da Tabela I.

Apreciação sobre os resultados

A precisão ou reprodutibilidade dos resultados constantes da Tabela I depende do elemento que está sendo analisado, não podendo ser a mesma para todos elementos.

No presente trabalho não se cogitou da obtenção de todos os resultados com a melhor precisão possível, visto que não se tratou do estudo e desenvolvimento de um novo método analítico para cada elemento. Os processamentos químicos que foram usados já são clássicos em análise por ativação.

Procurou-se mostrar o alcance do método de ativação para aplicação no caso da análise de vários elementos traços em u'a

mesma matriz.

A análise de elementos traços, qualquer que seja o método analítico empregado, frequentemente admite erros da ordem de 100%, sendo que os resultados apresentados permitem, com toda segurança, a utilização dos mesmos para o fim que originalmente se tinha em vista ao se solicitar a análise. Por exemplo, a análise de impureza constituída por cobre em um cristal semi-condutor de germânio ou de silício é altamente informativa quando as duplicatas de análise dão os resultados correspondentes a 2 e 4 ppm (diferença de 100%). No caso das análises de traços o que é importante é saber que um material que está sendo produzido ou fabricado como sendo de alta qualidade, como é o caso do magnésio usado no presente trabalho, tem impurezas, por exemplo, de arsênico ou de cobre iguais a 6 a 10 ppm, respectivamente, e não 0,6 e 1,0%.

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem à sra. Olga M. Guidicini as várias discussões relativas a este trabalho.

RÉSUMÉ

La méthode d'analyse par radioactivation a été appliquée a des échantillons de magnésium de haute pureté. On a donné attention spéciale à quelques éléments-impuretés de haute section efficace pour l'absorption de neutrons thermiques. Les éléments de basses températures de volatilization tels que l'arsenic, le zinc et l'antimoine ont été aussi analysés. Les erreurs possibles d'être commises sont examinés et discutés.

SUMMARY

Activation analysis has been applied for the determination of impurities in metallic magnesium, specially for trace elements of high thermal neutrons absorption cross-sections. Elements of low volatilization temperature, such as arsenic, zinc and antimony, were also analysed. A discussion is made of the errors in such analysis.

REFERÊNCIAS

- (1) - BOWEN, H.J.M. and D. Gibbons, Radioactivation Analysis , Oxford, At the Clarendon Press, 1963.
- (2) - LIMA, F.W. e C.M. Silva, Study of the Influence of Various Factors on the Radiochemical-Gutzeit Method of Activation Analysis of Arsenic, em fase de publicação.
- (3) - LIMA, F.W., Análise por Ativação e Controle de Materiais de Alta Pureza, Publicação IEA - Informações nº 9, setembro de 1967.
- (4) - LEE, H.M., Determination of Impurities in Single Crystals of Magnesium Oxide by Neutron Activation Analysis, Anal. Chim. Acta, 41, 431 (1968).
- (5) - PASSE, S., Mesures de Spectres de Neutrons Rapides a l'Aide d'Émulsions Nucléaires, em "Neutron Dosimetry", vol. I , IAEA (1963).
- (6) - HUGHES, D.J. and R.B. Schwartz, Neutron Cross Sections - Brookhaven National Laboratories, BNL-325 (1957).