



UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS

INSTITUTO DE GEOCIÊNCIAS

PÓS-GRADUAÇÃO EM GEOCIÊNCIAS
ÁREA DE METALOGÊNESE

ALEXANDRE PAULO DE SOUZA JORGE

DETERMINAÇÃO DOS ELEMENTOS DO GRUPO DA PLATINA E OURO APÓS FUSÃO
COLETORA COM SULFETO DE NÍQUEL

Dissertação apresentada ao Instituto de Geociências como
parte dos requisitos para obtenção do título de Mestre em
Geociências, na área de Metalogênese

Orientador: Professora Dra. Jacinta Enzweiler

Esta dissertação corresponde a
redação defendida
por Alexandre Paulo de S. Jorge
e aprovada em 26/02 1999
por Jacinta Enzweiler
ORIENTADOR

CAMPINAS - SÃO PAULO

JANEIRO - 1999



UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS

INSTITUTO DE GEOCIÊNCIAS

PÓS-GRADUAÇÃO EM GEOCIÊNCIAS
ÁREA DE METALOGÊNESE

ALEXANDRE PAULO DE SOUZA JORGE

DETERMINAÇÃO DOS ELEMENTOS DO GRUPO DA PLATINA E OURO APÓS FUSÃO
COLETORA COM SULFETO DE NÍQUEL

Dissertação apresentada ao Instituto de Geociências como
parte dos requisitos para obtenção do título de Mestre em
Geociências, na área de Metalogênese

Orientador: Professora Dra. Jacinta Enzweiler

CAMPINAS - SÃO PAULO

JANEIRO - 1999

9912554



UNIDADE	BC
N.º CHAMADA	TIUMICAMP
	J768d
V.	Es.
TOMBO	BC/37963
PROC.	229/99
C	<input type="checkbox"/>
D	<input checked="" type="checkbox"/>
PREÇO	R\$ 11,00
DATA	18/06/99
N.º CPD	

CM-00124342-8

FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA
PELA BIBLIOTECA I.G. UNICAMP

J768d Jorge, Alexandre Paulo de Souza
Determinação dos elementos do grupo da platina e ouro após fusão coletora com sulfeto de níquel / Alexandre Paulo de Souza Jorge.- Campinas,SP.: [s.n.], 1999.

Orientador: Jacinta Enzweiler
Dessertação (mestrado) Universidade Estadual de Campinas, Instituto de Geociências.

1. Geoquímica Analítica - Técnicas. 2. Grupo da Platina. 3. Ouro I. Enzweiler, Jacinta. II. Universidade Estadual de Campinas, Instituto de Geociências. III Título.



UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS

INSTITUTO DE GEOCIÊNCIAS

PÓS-GRADUAÇÃO EM GEOCIÊNCIAS
ÁREA DE METALOGÊNESE

ALEXANDRE PAULO DE SOUZA JORGE

DETERMINAÇÃO DOS ELEMENTOS DO GRUPO DA PLATINA E OURO APÓS FUSÃO
COLETORA COM SULFETO DE NÍQUEL

Dissertação apresentada ao Instituto de Geociências como
parte dos requisitos para obtenção do título de Mestre em
Geociências, na área de Metalogênese

Orientador: Professora Dra. Jacinta Enzweiler

CAMPINAS - SÃO PAULO

JANEIRO - 1999



UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS

INSTITUTO DE GEOCIÊNCIAS

PÓS-GRADUAÇÃO EM GEOCIÊNCIAS
ÁREA DE METALOGÊNESE

AUTOR: ALEXANDRE PAULO DE SOUZA JORGE

TÍTULO DA DISSERTAÇÃO: DETERMINAÇÃO DOS ELEMENTOS DO GRUPO DA
PLATINA E OURO APÓS FUSÃO COLETORA COM SULFETO DE NÍQUEL.

ORIENTADOR: Professora Dra. Jacinta Enzweiler

Aprovada em: ____/____/____

PRESIDENTE: Profa. Dra. Jacinta Enzweiler

EXAMINADORES:

Profa. Dra. Jacinta Enzweiler _____

Prof. Dr. Hardy Jost _____

Prof. Dr. Alfonso Schrank _____

Campinas, 26 de Janeiro de 1999.

AGRADECIMENTOS

À Elaine, pelo incentivo durante todo este período.

Aos professores Ronaldo L. Mincato e Jacinta Enzweiler, pela oportunidade, sugestões e críticas construtivas na elaboração deste trabalho.

Aos meus pais, Edison e Arlinda.

ÍNDICE

Agradecimentos	i
Índice	ii
Lista de Tabelas	v
Lista de Figuras	vii
Resumo	viii
Abstract	x

CAPÍTULO I

1 Introdução	1
1.1 Determinação de elementos do grupo da platina	2
1.1.1 Extração com solventes	3
1.1.2 Resinas de troca iônica	4
1.1.3 Extração com cloro	4
1.1.4 Precipitação com telúrio	6
1.1.5 Fusão coletora	6
1.1.5.1 Fusão coletora com chumbo	7
1.1.5.2 Fusão coletora com sulfeto de níquel	9
1.2 Técnicas analíticas	11
1.2.1 Análise por ativação com neutrons instrumental	12
1.2.2 Espectrometria de massa com fonte de plasma de argônio induzido	14

1.3	Objetivos	16
1.4	Nota sobre a parte experimental, resultados e discussão	16

CAPÍTULO II

Determinação de elementos do grupo da platina e ouro por ativação com nêutrons após fusão coletora com sulfeto de níquel.		17
2.1	Abstract	18
2.1.1	Resumo	18
2.2	Introdução	19
2.3	Experimental	22
2.3.1	Fusão coletora com NiS	22
2.3.2	Preparação para análise por INAA	22
2.3.2.1	Preparação dos padrões	23
2.3.3	Determinação por INAA	23
2.4	Resultados e discussão	24
2.5	Limites de detecção	27
2.6	Conclusões	28
2.7	Agradecimentos	28

CAPÍTULO III

Platinum-group elements and gold determination in NiS fire assay buttons by UV laser ablation ICP-MS		34
--	--	----

3.1	Resumo	35
3.2	Introdução	35
3.3	Experimental	36
3.3.1	Fire assay	36
3.3.2	Medidas por LA-ICP-MS	36
3.4	Resultados e discussão	37
3.4.1	Calibração	37
3.4.2	Precisão	40
3.4.3	Exatidão	41
3.5	Limites de quantificação	42
3.6	Conclusão	42
3.7	Agradecimentos	43
3.8	Referências bibliográficas	43

CAPÍTULO IV

4.1	Considerações finais	44
4.2	Conclusões	45
4.3	Referências bibliográficas – Cap. I, II, IV	46

Lista de Tabelas

Tabela 1.1 Concentração dos EGP e Au, em ng g^{-1} , em diferentes matrizes geológicas.	2
Tabela 1.2. Exemplos de limites de detecção (3σ), em ng g^{-1} , para EGP e Au.	11
Tabela 2.1. Radioisótopos utilizados em INAA, suas características principais e condições de contagem.	29
Tabela 2.2. Resultados obtidos 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 expressos entre parênteses. As incertezas nos resultados obtidos correspondem a 1s.	30
Tabela 2.3. Resultados obtidos 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 expressos entre parênteses. As incertezas nos resultados obtidos correspondem a 1s.	31
Tabela 2.4. Resultados obtidos após a fusão coletora e análise por ativação com nêutrons para a amostras 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.	32
Tabela 2.5. 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.	33
Table 1. Parâmetros instrumentais	37

Table 2. Isótopos usados durante a análise dos botões de NiS por LA-ICP-MS e suas abundâncias isotópicas (%)	37
Table 3. Resultados obtidos para as amostras de referência do CCRMP nas análises diretas por LA-ICP-MS. As incertezas mostradas nos resultados são $n=3$ (ng g^{-1}).	40
Table 4. Resultados obtidos para outros materiais de referência nas análises diretas dos botões de NiS por LA-ICP-MS. As incertezas mostradas nos resultados são $n=3$ (ng g^{-1}).	41
Table 5. Limites de quantificação (10s) nos botões brancos de NiS, preparados com 10 g de amostra e com massa média de cada botão igual a 1,3g (ng g^{-1}).	42

Lista de Figuras

- Figura 1.1.** Esquema simplificado de decaimento radioativo em INAA, com emissões beta e gama. As linhas em negrito demonstram os diferentes estados energéticos em que os elementos se encontram. 12
- Figure 1.** Intensidade corrigida do sinal dos EGP e Au, obtidos durante a calibração do LA-ICP-MS, usando botões de fusão coletora preparados com quartzo dopado com solução padrão de EGP. As intensidades foram obtidas pela divisão do sinal obtido para o isótopo de interesse pelo sinal do ^{61}Ni , subtraindo ainda o sinal obtido para os botões branco. 38
- Figura 4.1** Estudo sobre a homogeneidade dos EGP e Au em dois botões da fusão coletora com NiS da amostra UMT-1 (Shibuya et al., 1998). 44



UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS/
INSTITUTO DE GEOCIÊNCIAS/DEPTO METALOGÊNESE

PÓS-GRADUAÇÃO EM GEOCIÊNCIAS

ÁREA DE METALOGÊNESE

DETERMINAÇÃO DOS ELEMENTOS DO GRUPO DA PLATINA E OURO APÓS
FUSÃO COLETORA COM SULFETO DE NÍQUEL.

RESUMO

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

Alexandre Paulo de Souza Jorge

A fusão coletora (*fire assay*) com sulfeto de níquel foi empregada com o objetivo de separar e pré-concentrar os elementos do grupo da platina (EGP) e ouro (Au) de suas matrizes geológicas visando sua posterior determinação analítica.

A fusão coletora foi realizada com 10 g de carbonato de sódio, 20 g de tetraborato de sódio, 1 g de níquel, 0,75 g de enxofre e 10 a 20 g de amostra. Após a fusão e o resfriamento desta mistura, obtém-se um botão de sulfeto de níquel que contém os EGP e o Au.

Duas técnicas analíticas foram utilizadas na determinação dos EGP e do Au presentes no botão: a análise por ativação com nêutrons instrumental (INAA) e a ablação com *laser* seguida por espectrometria de massa com fonte de plasma induzido de argônio (LA-ICP-MS). As análises por INAA foram efetuadas nos resíduos obtidos após a dissolução do botão em HCl concentrado. As determinações pela técnica de LA-ICP-MS foram feitas diretamente nos botões de NiS, após polimento. A calibração do LA-ICP-MS foi efetuada com botões de NiS, preparados substituindo à amostra por quartzo dopado com os EGP e Au. As duas metodologias foram avaliadas através da análise sete de amostras de referência internacional, com concentrações variando desde 2,4 ng g⁻¹ (Os) e 731 ng g⁻¹ (Pt).

Os resultados obtidos por INAA tenderam a valores menores que os recomendados, para as amostras de referência analisadas. Esta tendência foi atribuída a perdas dos EGP durante a dissolução dos botões de NiS.

Os resultados obtidos por LA-ICP-MS, para a maior parte dos elementos e amostras analisadas, são concordantes com os valores recomendados, indicando que a extração dos EGP e Au, durante a fusão coletora é quantitativa.

Os limites de detecção (3s), na INAA, situaram-se entre $0,01 \text{ ng g}^{-1}$ (Ir) e 20 ng g^{-1} (Pd) e entre $0,2 \text{ ng g}^{-1}$ (Ir) e $2,5 \text{ ng g}^{-1}$ (Pt) na LA-ICP-MS.

A comparação entre as duas técnicas analíticas favorece o LA-ICP-MS: os botões de NiS são analisados diretamente, os tempos analíticos são significativamente menores, não há procedimentos que possam ocasionar perdas e/ou contaminação ocasional após a formação do botão, e os instrumentos tendem a se tornar mais acessíveis aos usuários.



UNICAMP

**UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS/
INSTITUTO DE GEOCIÊNCIAS/DEPTO METALOGÊNESE**

PÓS-GRADUAÇÃO EM GEOCIÊNCIAS

ÁREA DE METALOGÊNESE

**DETERMINATION OF THE PLATINUM-GROUP ELEMENTS AND GOLD AFTER
NICKEL SULPHIDE FIRE ASSAY.**

ABSTRACT

MASTER DISSERTATION

Alexandre Paulo de Souza Jorge

The nickel sulfide fire assay was used to separate and to concentrate the platinum group elements (PGE) and gold (Au) from geological matrices, seeking their analytic determination.

The fire assay was accomplished by fusing 10 g of sodium carbonate, 20 g of sodium tetraborate, 1 g of nickel, 0,75 g of sulfur and 10 to 20 g of sample, thoroughly mixed. After cooling, a button of nickel sulfide containing the PGE and Au is obtained.

Two analytic techniques were used in the determination of PGE and Au: instrumental neutron activation analysis (INAA) and laser ablation-inductively coupled plasma-mass spectrometry (LA-ICP-MS). The analyses by INAA were made in the residues obtained after the dissolution of the button in concentrated HCl. The determinations by LA-ICP-MS were made directly in the buttons of NiS, after polish. The instrument was calibrated with NiS buttons prepared using quartz doped with PGE and Au standard solution. The two methodologies were appraised through the analysis of seven international reference samples, with PGE concentration between 2,4 ng g⁻¹ (Os) and 731 ng g⁻¹ (Pt).

The results obtained by INAA tended to be lower than the recommended values, for the analyzed samples. This tendency was attributed to losses of PGE during the dissolution of the NiS buttons.

The results obtained by LA-ICP-MS, are in good or excellent agreement with the recommended values, indicating that the extraction of PGE and Au, during the fire assay is quantitative.

The detection limits (3s), for all PGE and Au, were in the range of 0,01 ng g⁻¹ (Ir) to 20 ng g⁻¹ (Pd) for INAA and between 0,2 ng g⁻¹ (Ir) and 2,5 ng g⁻¹ (Pt) for the LA-ICP-MS technique.

The comparison of the two analytic techniques, favors the LA-ICP-MS: the NiS buttons are analyzed directly, the analytic times are significantly smaller, the absence of procedures with can cause losses and/or occasional contamination after the formation of the button, and the instruments tend to become more accessible to the users.

Capítulo I

1 - Introdução

Platina (Pt), irídio (Ir), ósmio (Os), paládio (Pd), ródio (Rd) e rutênio (Ru) constituem os elementos do grupo da platina (EGP). Quando associados ao ouro (Au) e prata (Ag) formam os chamados metais nobres, localizados juntamente com o ferro, níquel e cobalto, no grupo VIII da tabela periódica dos elementos.

Estudos sobre o comportamento geoquímico dos EGP, realizados por Goldschmidt em 1923 (Goldschmidt, 1954), apontam o caráter siderófilo e calcófilo destes elementos.

O estudo dos EGP possibilita a determinação do grau de saturação de um magma em enxofre e é uma ferramenta importante para que se possa conhecer os processos geológicos de evolução e diferenciação ocorridos em nosso planeta, bem como os processos cosmoquímicos (Siddaiah & Masuda, 1997). O estudo das concentrações e distribuição dos EGP nas rochas ígneas máficas e ultramáficas constitui ainda uma importante ferramenta para considerações petrogenéticas sobre a origem e evolução das mesmas e também para identificação de possíveis processos geológicos concentradores desses elementos (Brügmann et al., 1993). A determinação dos EGP permite diagnosticar problemas ambientais relacionados à poluição com metais nobres.

As maiores ocorrências de EGP e Au dão-se em rochas máficas e ultramáficas, principalmente na forma de ligas metálicas, sulfetos e óxidos. Em termos econômicos, as associações dos EGP com sulfetos são as mais comuns, importantes e viáveis comercialmente, principalmente quando encontrados em pirrotitas, pentlanditas e calcopiritas. Os depósitos dos complexos de Bushveld (*Merensky Reef* - África do Sul), Noril'sk-Talnakh (Rússia), Sudbury (Canadá) e Kambalda (Austrália) são os mais importantes produtores de EGP e Au em matrizes sulfetadas, sendo que nos dois primeiros, os EGP são os produtos principais da exploração (Naldrett, 1989).

Já entre os óxidos minerais concentradores de EGP, o mais importante é a cromita (FeOCr_2O_3). Porém, o que determina o processo de partição dos EGP neste tipo de matriz ou mesmo para as matrizes sulfetadas, é a quantidade de enxofre presente no magma. Se este for pobre em enxofre, a cromita terá o papel de grande concentrador de EGP e Au. Caso contrário, o enxofre existente em grande quantidade promoverá uma migração dos EGP para os sulfetos e o

cromitito poderá não ser economicamente viável para os EGP e Au. A Tabela 1.1 mostra a concentração dos EGP e Au em alguns tipos diferentes de rochas.

Tabela 1.1 Concentração dos EGP e Au, em ng g^{-1} , em diferentes matrizes geológicas ^(a).

Tipo de material	Os	Ir	Ru	Rh	Pt	Pd	Au
Manto superior – estimado ^(b)	---	4,4	5,6	1,6	8,3	4,4	1,2
Basalto – Oceano Índico, Leg 115 ^(c)	---	0,11	0,22	0,31	7,3	8,1	3,2
Gabro – Wellgreen, Yukon – Canadá	---	0,33	0,3	0,32	6,1	13,9	2,9
Cromitito –Ilha Unst, Nova Escócia ^(e)	27	28	67	9	50	70	28
Minério ultramáf.–Hope, C. Britânica	8	8,8	10,9	9,5	129	106	48
Gabro mineralizado – Wellgreen, Yukon–Canadá	24	46	35	26	731	382	110
Complexo Bushveld (M. Reef) ^(d)	63	74	430	240	3740	1530	310

(a) - Catálogo - Canadian Certified Reference Material, exceto quando indicado.

(b) - Naldrett, 1989.

(c) - Fryer & Greenough, 1992.

(d) - Barnes et al, 1985.

(e) - Potts et al., 1992.

1.1 Determinação dos elementos do grupo da platina

Um método analítico que vise determinar EGP e Au em amostras geológicas deve levar em consideração duas importantes características de ocorrência natural destes elementos: a baixa concentração e a sua distribuição não homogênea na maioria das matrizes geológicas. A não observação de um ou de ambos os fatores normalmente implica em dificuldades que podem comprometer as determinações.

Entre as décadas de 40 e 80, diversos métodos analíticos para determinação de EGP e Au foram desenvolvidos. A pouca sensibilidade dos instrumentos analíticos até então existentes tornou necessária a utilização de métodos de pré-concentração antes da determinação propriamente dita. Estudos posteriores tentaram a determinação destes elementos sem a pré-concentração (Gowing e Potts, 1991), utilizando a dissolução da amostra com água régia. Os

resultados não são satisfatórios, principalmente para Os e Ru, sendo que as determinações realizadas por ICP-MS sofrem grandes interferências de outros metais presentes na amostra.

As técnicas de abertura de amostras são baseadas em fusões ou em ataques ácidos que visam a destruição da estrutura cristalina dos minerais da matriz geológica. Os métodos de pré-concentração normalmente são aplicados após o uso de uma técnica de abertura de amostra e visam a extração quantitativa dos elementos de interesse. Os métodos de pré-concentração mais utilizados na determinação de EGP e Au são a extração com solventes, resinas de troca iônica, extração com cloro, precipitação redutora com telúrio e fusão coletora ou *fire assay*.

1.1.1 Extração com solventes

A extração com solventes baseia-se solubilidade de certas espécies (compostos) de EGP em solventes orgânicos. Em quase todas as metodologias que aplicam este princípio, a matriz geológica é atacada com ácidos e os solventes são adicionados à solução obtida para coleta específica de cada EGP.

Ayabe et al. (1980), após a abertura total da amostra com ácido, utilizam o acetato de etila para extração de Au e diamimpirilmetano visando recolher a Pt e Ir, porém o rendimento ficou entre 50 a 80%. A separação de ósmio e rutênio é realizada por destilação, como sugerido por Crocket et al. (1968). Após o ataque ácido, H_2O_2 e $NaBrO_3$ são adicionados à solução e com pequeno aquecimento são obtidos os óxidos de Os e Ru, coletados em solução de NaOH.

Terashima (1991) determinou Pd e Pt em amostras de referência internacionais usando MIBK (metilisobutilcetona) como solvente, obtendo resultados, em média, 28% abaixo dos recomendados.

De modo geral, a extração com solventes tem como ponto forte a possibilidade de usar quantidades representativas de amostra (acima de 1 g), porém a eficiência de extração é considerada baixa, comprovada pelos valores obtidos por Ayabe et al. (1980) e Terashima (1991).

1.1.2 Resinas de troca iônica

Colunas preparadas com materiais que tem características de reter certos elementos específicos são a base deste método, que tem suas raízes na cromatografia líquida. A resina SRAFION NMRR (Koster e Schmuckler, 1967) foi uma das primeiras a ser desenvolvida para a determinação de EGP e Au, usando um copolímero de estireno e divinilbenzeno, com grupo terminal guanidina, que retêm íons formadores de complexos tipo quadrado planares, como é o caso dos EGP e Au. O índice de extração para este tipo de resina, após abertura da amostra com ácidos, pode chegar a 97 a 100% (leituras feitas usando traçadores radioativos) com duas passagens da solução pela coluna (Nadkarni & Morrison, 1977).

Em contraste à alta eficiência de coleta (acima de 90%), normalmente as resinas de troca iônica possuem alguns problemas que limitam sua aplicação na pré-concentração dos EGP. Fazem uso de quantidades pequenas de amostra (Enzweiler & Potts, 1995; Jarvis et al., 1997) e, retêm outros elementos químicos com as mesmas características dos EGP, tais como Cu, Cr e Fe (Stockman, 1983), que normalmente causam interferências nas determinações. Porém, o maior problema com este método está relacionado com a alta afinidade da resina para com os EGP e Au, tornando difícil e trabalhosa sua eluição. Parry (1980), utilizando resina aniônica, demonstrou que somente o Au é totalmente recuperado, muito embora Jarvis et al.(1997), com exceção de Ru, Pt e Au, tenham obtido resultados satisfatórios (eficiência de coleta superior a 90% para os demais EGP) utilizando resinas do tipo catiônicas.

1.1.3 Extração com cloro

Beamish (1966) propôs a utilização de cloro na separação dos EGP de amostras geológicas. Este método de extração baseia-se em reações químicas entre o cloro e os metais nobres a temperaturas próximas a 600 °C. Há três tipos de extração de EGP e Au que fazem uso do cloro: a extração direta, a extração à seco em tubo aberto e a extração em tubo fechado. No primeiro caso, a amostra geológica é misturada a cloretos alcalinos e aquecida a altas temperaturas, gerando cloretos de EGP e Au, que posteriormente serão dissolvidos em ácidos. O método, contudo, não é muito aplicado pois além de não promover a dissolução total da amostra, gerando excesso de sólidos em solução, emprega grandes quantidades de cloretos alcalinos (10

partes de cloreto para cada parte de amostra), que normalmente contém alguns ng g^{-1} de EGP, podendo comprometer a análise de amostras com baixas concentrações.

Na extração à seco em tubo aberto, método mais aplicado na extração de EGP e Au por cloro, a amostra é misturada a pequenas quantidades de NaCl e submetida a um fluxo constante de gás cloro sob alta temperatura. Em torno de $580\text{ }^{\circ}\text{C}$, o cloro promoverá a reação dos EGP e Au com o sal, convertendo os primeiros em sais sódicos de EGP e Au. Depois de coletados, estes sais são dissolvidos em HCl e analisados. Perry et al. (1992) e Perry et al. (1995) obtiveram extração superior a 90% utilizando este método e mostraram também suas duas principais desvantagens: os riscos de exposição do analista ao gás cloro, que é altamente tóxico; e que, quando aplicado à amostras com altas concentrações de metais nobres ($\mu\text{g g}^{-1}$), os tempos de extração tornam-se extremamente longos, sendo necessária constante adição de NaCl à mistura. Para corrigir problema, normalmente são empregadas pequenas quantidades de amostra geológica diluídas em sílica.

O terceiro método de extração de EGP e Au usando cloro é a digestão em tubo de Carious. O desenho original deste aparato de vidro foi proposto por Carious em 1865 (Shirey & Walker, 1995), visando o ataque e separação de vários elementos químicos de diversas matrizes sólidas, utilizando ácidos em alta temperatura. Somente há poucos anos Shirey & Walker, (1995) começaram a empregar esta técnica na extração de EGP e Au, onde a amostra geológica triturada é colocada dentro do tubo de Carious, sendo adicionada água régia e traçadores isotópicos. O tubo é selado e aquecido a temperaturas entre 210 e $260\text{ }^{\circ}\text{C}$ por 12 horas, sob constante agitação. Após este período, os EGP e Au terão sido dissolvidos e oxidados aos seus maiores estados de valência. O tubo é resfriado e aberto, podendo os EGP serem separados por destilação (no caso de Ru e Os) e por resinas de troca iônica.

Shirey & Walker (1995) fizeram um estudo comparativo da eficiência de extração de ósmio e rênio, elementos usados em geocronologia, utilizando o tubo de Carious e bombas de Teflon. Concluíram que nas 23 amostras analisadas, além de um limite de detecção mais baixo, a liberação destes dois elementos pelo método de digestão usando tubo de Carious é 10 a 30% superior às bombas de Teflon, demonstrando a eficiência do aparato.

1.1.4 Precipitação com telúrio

A precipitação redutora com metal figura como uma das técnicas de pré-concentração mais simples e rápidas e, em geral, com elevado rendimento. O telúrio (Te) é o metal mais empregado, devido a grande afinidade química que os EGP e Au tem para com este elemento.

Uma solução de Te ($2000 \mu\text{g g}^{-1}$) é adicionada à amostra geológica já solubilizada e em meio de HCl, seguida de adição de uma solução redutora, normalmente cloreto estano (SnCl₂). A reação entre o Te e a solução redutora precipita o primeiro sob a forma de telúrio metálico, arrastando consigo os EGP e Au. Após a filtração, o precipitado poderá ser dissolvido em HNO₃ e HCl concentrados, caso a técnica analítica para detecção dos EGP empregue soluções.

Vários trabalhos foram publicados sobre determinação de EGP e Au utilizando a precipitação com telúrio. Amossé et al. (1986), usando fusão com Na₂O₂ na abertura da amostra, dissolução com HCl e precipitação com Te, em amostras de referência internacionais, obtiveram coletas superiores a 90% para Pt, Pd e Rh, e resultados bem abaixo dos recomendados para Ru e Ir. Enzweiler et al. (1995) utilizaram a fusão com peróxido de sódio, diluição isotópica e precipitação com telúrio, obtendo bons resultados para Pt, Pd, Ru e Ir. Em ambas as técnicas, as quantidades de amostra empregadas são próximas ou inferiores a 1 grama.

Em trabalho recente, visando avaliar esse método analítico usando grandes massas de amostra (entre 1 e 20 gramas), Amossé (1998) aplicou a fusão com peróxido e precipitação com telúrio obtendo eficiência de coleta próxima a 95% para todos os EGP e Au.

1.1.5 Fusão coletora

A fusão coletora (FC) ou *fire assay* utiliza o princípio da elevada afinidade geoquímica que os metais nobres possuem em relação a algumas fases metálicas (chumbo) ou sulfetadas. A FC consiste na adição de um metal e fundentes (carbonato e tetraborato de sódio) à amostra geológica moída, levando a mistura a fusão. Durante a fusão, formam-se duas fases distintas, separadas por diferença de peso específico. A fase mais leve, porém mais volumosa, é composta principalmente de silicatos provenientes da amostra geológica. A fase mais densa, de composição metálica com forma de botão, concentra-se no fundo do recipiente de fusão. Esta fase contém todos os metais da amostra que possuem afinidade geoquímica com a fase metálica formada.

Dependendo da técnica analítica a ser empregada na detecção dos EGP e Au, o botão sofrerá tratamento específico. Um dos principais benefícios desta técnica é a possibilidade de empregar grandes quantidades de amostra (10 a 50 gramas) minimizando os efeitos de heterogeneidades presentes nas amostras geológicas.

No desenvolvimento da fusão coletora, diversos metais foram aplicados como agentes coletores dos EGP. Um dos mais completos registros do método da fusão coletora encontra-se em Shepard & Dietrich (1940), onde é descrita a extração do Au e prata (Ag) em amostras geológicas, usando chumbo (Pb) como agente coletor. Posteriormente, uma liga composta por Cu-Ni-Fe foi proposta por Beamish (1960), para extrair os seis EGP. Porém, a extração ocorria apenas em temperaturas demasiadamente altas, superiores a 1400 °C. Banbury & Beamish (1965) e Banbury & Beamish (1966), trabalhando em temperaturas ao redor de 1200 °C, utilizaram o cobre (Cu) como agente coletor dos EGP, mesma faixa aplicada na fusão proposta por Faye & Moloughney (1972), usando um liga de estanho como agente coletor.

Williamson & Savage (1965) utilizaram níquel (Ni) e enxofre (S) para extrair ósmio e irídio presentes como ligas em alguns minérios. Robert et al. (1971), foram os primeiros a descrever o uso da fusão coletora com sulfeto de níquel para a pré-concentração de todos os EGP e Au de amostras geológicas.

Dentre as diferentes ligas e metais já descritos como coletores, somente o chumbo e o sulfeto do níquel tiveram papel significativo na consolidação do método.

1.1.5.1 Fusão coletora com chumbo

Originalmente desenvolvida para extrair Au e Ag de amostras geológicas, a fusão coletora com chumbo baseia-se na alta afinidade geoquímica que estes elementos e alguns EGP tem para com o chumbo fundido. Por este método, de forma geral, a amostra moída é misturada a fundentes, óxido de chumbo e um agente redutor, e fundida. Um agente redutor, por exemplo farinha de trigo, promove a transformação do óxido de chumbo em Pb metálico, que se deposita no fundo do recipiente de fusão. Os fundentes usados tem duas funções básicas: criar condições de fluidez em toda a mistura, que normalmente é feita com tetraborato de sódio ou lítio e reagir com os silicatos presentes na amostra, formando uma massa (escória) silicática de sódio. Os EGP, Au e Ag, por terem pequena afinidade geoquímica neste tipo de material, tendem a migrar para a

fase metálica que está sendo formada. Após 90 minutos sob temperaturas entre 1000 e 1100 °C, o chumbo metálico, sob a forma de botão, deposita-se no fundo do recipiente de fusão. O conteúdo deste recipiente é vertido em moldes de ferro para promover o resfriamento da massa fundida. Uma vez frio, o botão metálico é separado fisicamente da fase silicática para posterior determinação dos EGP.

O procedimento de fusão descrito aqui é um resumo dos principais reagentes e reações que ocorrem durante o processo de fusão coletora com chumbo. Outros reagentes são adicionados à mistura quando as amostras analisadas tem particularidades bastante específicas, como minérios sulfetados. Nestes casos, adiciona-se um agente oxidante (KNO_3), cuja finalidade é transformar os sulfetos em sulfatos, melhorando as condições de fusão na mistura. Haffty et al. (1977) sugerem várias composições para a fusão coletora com Pb em diversos tipos de matrizes geológicas.

Uma vez formado o botão, depara-se com a maior limitação do método, que é a separação dos EGP da fase metálica. O método de separação mais comum e utilizado é a cupelação, que envolve aquecimento do botão a temperaturas em torno de 900 a 1200 °C, visando eliminar todo o chumbo. O aquecimento é feito em um equipamento apropriado (cupelador), transformando o Pb metálico novamente em óxido de chumbo, pela ação da temperatura com oxigênio atmosférico. O óxido de chumbo derretido irá escorrer por pequenos canais existentes no cupelador, restando apenas um resíduo contendo os metais nobres. As perdas de chumbo por vaporização são estimadas em menos de 1,5% (Potts, 1992). Elementos como Au, Pd, Pt e Rh tem alta afinidade pelo chumbo e disseminam-se por todo o botão, enquanto que Ir, Os e Ru, por não possuírem afinidade elevada pelo Pb, normalmente encontram-se nas extremidades do botão (Parry, 1994).

Um dos maiores problemas da fusão coletora com Pb está relacionado a perdas de Os e Ru durante a cupelação. Estes elementos tem como característica formar óxidos voláteis quando aquecidos em contato com o oxigênio. Devido à proximidade com as paredes do botão, estes elementos sofrem constante aquecimento e oxidação, gerando perdas de praticamente 100% em ambos os casos. Já os demais EGP e Au tem boa eficiência de coleta, mas mesmo assim podem ocorrer perdas destes elementos durante a fusão e cupelação. Bowditch (1973) sugere a adição de Ag à formulação original da fusão coletora com chumbo para melhorar o rendimento de extração dos EGP e Au da amostra durante a fusão e também minimizar as perdas destes

elementos durante a cupelação. Por este processo, Bowditch (1973) conseguiu rendimentos de extração da ordem de 95% para a Pt, Pd, Au e Rh.

Uma alternativa para a obtenção de Os e Ru pela fusão coletora com chumbo foi proposta por Diamantatos (1977) onde, no lugar da cupelação, emprega-se a dissolução do botão com uma mistura de ácido perclórico e ácido acético glacial a temperaturas entre 160 e 180 °C, restando somente um resíduo formado pelos metais nobres. Parte do Os presente se volatiliza na forma de óxido, sendo recolhido em solução de NaOH. O resíduo contendo os EGP e Au é filtrado e sofre posterior fusão alcalina e dissolução em água. A solução de NaOH contendo parte do Os da amostra é misturada à solução aquosa e o conjunto acidificado com ácido sulfúrico. A adição de uma solução de brometo de sódio (agente oxidante), com posterior aquecimento, permitem a recuperação do Ru e Os por destilação.

A fusão coletora com chumbo é um método muito utilizado nas empresas mineradoras por ser relativamente rápido e preciso na determinação de Au e Ag, sendo também utilizado na determinação de Pt e Pd. Para os demais EGP, para ser quantitativo, o método necessita de várias etapas adicionais como as descritas anteriormente, tornando-se lento e pouco utilizado.

1.1.5.2 Fusão coletora com sulfeto de níquel

Depois que Robert et al. (1971) aplicaram a fusão coletora a todos os EGP e Au, o método se popularizou e passou a ser adotado pelo National Institute for Metallurgy (NIM), da África do Sul e vários outros centros de pesquisa destes elementos.

Robert et al. (1971) utilizam 50 gramas de amostra moída, misturada a 60 gramas de tetraborato de sódio, 30 gramas de carbonato de sódio, 32 gramas de carbonato de níquel e 12,5 gramas de enxofre. A mistura é fundida a 1000 °C por 75 minutos e logo após despejada em molde de ferro para resfriar. É observada a formação de uma fase metálica em forma de botão, composta basicamente de NiS e sulfetos de metais nobres, uma vez que o Au e os EGP tem alta afinidade geoquímica para com a fase sulfetada. Quando frio, o botão de sulfeto de níquel é separado da massa silicática, limpo, triturado e dissolvido em ácido clorídrico. O resíduo da dissolução contendo os EGP e Au é filtrado e dissolvido em uma mistura de H₂O₂ e HCl, pois a técnica analítica aplicada por Robert et al. (1971) foi a espectrometria de absorção atômica por chama.

A base das reações químicas envolvidas durante o processo da fusão coletora com NiS é a mesma da fusão utilizando chumbo, alterando-se apenas o agente coletor. No caso da fusão utilizando NiS, o níquel reagirá com o enxofre, e ambos coalescerão formando o sulfeto de níquel, com forma química Ni_3S_2 e Ni_6S_5 , conforme demonstrado por Williamson & Savage (1965). Porém, para efeito de simplificação, o botão de sulfeto de níquel será tratado apenas como NiS no transcorrer desta dissertação.

Os metais nobres encontram-se disseminados no botão de NiS sob a forma de sulfetos e possivelmente de ligas metálicas. Como no caso da fusão com Pb, também é necessária a separação dos EGP e Au do botão de NiS, uma vez que a maioria das técnicas analíticas para análise destes elementos empregam soluções. A separação na fusão coletora com NiS, na maioria dos casos, emprega dissolução com HCl concentrado à quente. A ação do ácido dissolve apenas a matriz de NiS e alguns outros sulfetos metálicos, enquanto os sulfetos de EGP e Au, insolúveis no ácido, permanecem no fundo do frasco de dissolução, sendo separados por filtração. Porém, elementos como Ru e Os, como descrito anteriormente para outros métodos, tendem a combinar-se com o oxigênio do ar e formar óxidos voláteis. O que garante a permanência destes elementos na solução é o ambiente redutor de H_2S formado pela reação do HCl com os sulfetos. Nos momentos finais da etapa de dissolução do botão, a quantidade de H_2S formado diminui e por isto alguns trabalhos sugerem adição externa do gás redutor (Economou, 1983).

Um dos primeiros problemas enfrentados pela técnica foi a contaminação dos compostos de níquel por EGP, elevando os limites de detecção do método. Robert et al. (1971) já haviam percebido que NiO por eles utilizado continha teores de EGP entre 0,3 e 2,7 $\mu g g^{-1}$ e por isto optaram pelo uso de carbonato de níquel. Hoffman et al. (1978) sugeriram o uso de níquel purificado ($Ni(CO)_4$) através de processo carbonila, cujos teores de EGP da ordem de 1 $ng g^{-1}$.

Até o final da década de 80, as quantidades de níquel das formulações da fusão coletora com NiS oscilavam entre 7 a 10 gramas. Asif & Parry (1989) desenvolveram uma alternativa aos problemas de contaminação, empregando massas de níquel da ordem de 0,5 a 1,0 grama, com boa eficiência de extração dos EGP e Au. Este método ficou conhecido como fusão coletora de massa reduzida.

Algumas dúvidas ainda persistem na fusão coletora com NiS, principalmente com relação a eficiência de extração e possíveis perdas durante a separação dos EGP do botão. Essas dúvidas são discutidas nos dois artigos presentes nesta dissertação.

1.2 Técnicas analíticas

Diversas técnicas analíticas são utilizadas na determinação dos EGP e Au, destacando-se a espectrometria de absorção atômica com forno de grafite (GF-AAS), a espectrometria de emissão atômica com fonte de plasma induzido de argônio (ICP-AES), a ativação com nêutrons instrumental (INAA), a espectrometria de massa com fonte de plasma induzido de argônio (ICP-MS) e mais recentemente a ablação com *laser* (LA) seguida por ICP-MS.

Dentre as técnicas acima citadas, apenas a LA-ICP-MS é uma técnica de análise direta, pois não necessita de qualquer tipo de ataque químico à amostra. Um feixe de *laser* atua sobre a superfície da mesma, desprendendo pequenas quantidades de material que são levados a um ICP-MS, onde a análise é processada.

Nas demais técnicas analíticas, a amostra passa por métodos de abertura de amostra e normalmente é pré-concentrada antes de ser analisada. Nos últimos anos, a maioria dos trabalhos referentes a determinação de EGP e Au tem feito uso do ICP-MS e da INAA. Ambas são descritas com maiores detalhes a seguir. A Tabela 1.2 mostra uma comparação entre os limites de detecção de diferentes técnicas analíticas usadas nas determinações dos EGP.

Tabela 1.2. Exemplos de limites de detecção (3σ), em ng g^{-1} , para EGP e Au.

Elemento	AAS	ICP-AES	GF-AAS	INAA	ICP-MS	LA-ICP-MS
Pt	1000	40	1	5,0	0,43	2,5
Pd	100	30	0,4	1,0	0,2	1,0
Rh	50	30	0,2	---	0,04	0,3
Ru	1000	20	1	0,5	0,08	1,5
Ir	5000	15	1,5	0,005	0,04	0,2
Os	1000	0,4	---	0,5	---	0,4
Au	100	10	---	0,005	0,58	0,5

AAS - Espectrometria de absorção atômica - (Asif, 1991)

ICP-AES - Espectrometria de emissão atômica com fonte de plasma Induzido - (Asif, 1991)

GF-AAS - Espectrometria de absorção atômica com forno de grafite - Paukert e Rubeska (1993)

INAA - Análise por ativação com nêutrons instrumental - Gennady e Sapozhnikov (1995)

ICP-MS - Espectrometria de massa com fonte de plasma induzido de argônio - Amossé (1998)

LA-ICP-MS - Ablação com laser seguido por ICP-MS - Jorge et al. (1998)

1.2.1 Análise por ativação com nêutrons instrumental

A INAA baseia-se em alterações do núcleo atômico dos elementos quando atingidos por nêutrons provenientes de um reator nuclear. A alteração mais importante e que predomina durante a irradiação por nêutrons térmicos (que são os de menor energia do espectro) é a reação de captura de nêutrons, que altera o equilíbrio entre o número de prótons e nêutrons existente no núcleo, elevando-o a um estado excitado.

O átomo atingido tende a retornar a seu estado fundamental convertendo os nêutrons recebidos em prótons, com simultânea ejeção de partículas beta (elétrons) e radiação gama. A Figura 1.1 mostra uma das formas de decaimento mais simples.

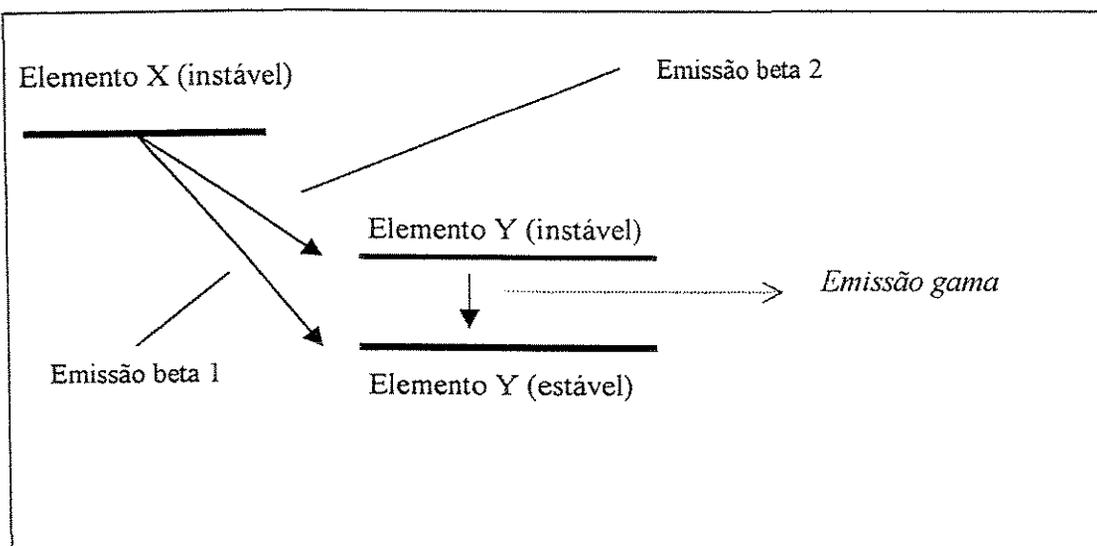


Figura 1.1. Esquema simplificado de decaimento radioativo em INAA, com emissões beta e gama. As linhas em negrito demonstram os diferentes estados energéticos em que os elementos se encontram.

Na Figura 1.1 observa-se que o hipotético elemento X, ativado com nêutrons térmicos provenientes de um reator nuclear, decai para o elemento Y, estável, através de duas emissões beta diferentes. Na emissão beta 1, parte do elemento X é convertido diretamente em Y. Já a

partícula beta 2 decai ao primeiro estado nuclear de excitação do elemento Y, que também é instável. Instantaneamente, este último núcleo formado emite raios gama, passando para seu estado fundamental.

Esta descrição simplificada das diversas conversões nucleares de decaimento de elementos ativados com nêutrons mostra a liberação dos raios gama, que são a base das medidas por INAA. A intensidade dos picos gama característicos é relacionada com a concentração de cada elemento, permitindo sua quantificação (Potts, 1993).

Dentre os elementos interferentes na determinação dos EGP por INAA, os mais comuns são o cloro, arsênio, antimônio, fósforo e selênio. Estes elementos, quando ativados, elevam a radiação de fundo do espectro, aumentando os limites de detecção da técnica.

A sensibilidade analítica da INAA depende do fluxo de nêutrons provenientes do reator, da seção de choque do núcleo do elemento e sua abundância isotópica, bem como a meia-vida do radionuclídeo formado. A fórmula utilizada no cálculo da concentração de cada elemento pode ser expressa como :

$$C_a = C_p \left(\frac{A_a \cdot M_p}{A_p \cdot M_a} \right)^{Yt}$$

Onde:

C_a = Concentração do elemento de interesse na amostra

C_p = Concentração do elemento de interesse no padrão

A_a = Atividade da amostra de interesse no tempo $t=t$

A_p = Atividade do padrão no tempo $t=0$

M_a = Massa da amostra

M_p = Massa do padrão

t = Tempo de decaimento

Y = Constante de decaimento do radioisótopo formado, sendo:

$$Y = \frac{\ln 2}{T^{1/2}}$$

$T^{1/2}$ = Tempo de meia-vida do elemento

Nas análises de EGP e Au por INAA são necessários dois tipos de irradiações devido aos tempos de meia-vida dos radionuclídeos formados. Uma irradiação curta é utilizada para determinar o Rh e Pd, cujos tempos de meia vida são de aproximadamente 5 minutos. Os demais EGP são submetidos a uma irradiação longa, por possuírem radioisótopos com tempos de meia-

vida mais longos. Elementos como Ir e Ru possuem tempos de meia-vida acima de 30 dias, necessitando uma espera de, no mínimo, 7 dias após a irradiação, para serem determinados. Antes deste período, por estarem muito ativos, estes elementos interferem nos sinais dos demais EGP. O longo tempo de análise desfavorece a INAA quando são feitas comparações com outras técnicas analíticas.

1.2.2 Espectrometria de massa com fonte de plasma induzido de argônio

A INAA e a GF-AAS foram as técnicas analíticas mais utilizadas na determinação de EGP e Au durante as décadas de 70 e 80. Porém, após o desenvolvimento do ICP-MS, a INAA e GF-AAS tem sido substituídas gradativamente, devido à rapidez e a sensibilidade analítica desta última.

O princípio do ICP-MS é baseado na formação de um plasma de argônio em um tubo de vidro através da ação de uma fonte de radiofrequência. A quantidade de energia liberada pela fonte excita o Ar a seu primeiro estágio de ionização potencial (15,76 eV), gerando um plasma deste elemento. Dentre todos os elementos da tabela periódica, apenas F, He, Ne, N, Br, C, Cl, Hg, I, O, P e S não são ionizados totalmente quando submetidos ao plasma de Ar, por possuírem potenciais de ionização próximos ou superiores ao do Ar (Potts, 1993).

Basicamente o ICP-MS consiste de uma fonte geradora de íons (plasma), lentes selecionadoras de íons, analisador de massa e um detetor. As amostras geológicas podem ser introduzidas no ICP-MS sob a forma de particulados (LA-ICP-MS) ou mais usualmente, em solução (via úmida). Este material a ser analisado é levado até uma tocha (plasma) por Ar, elemento comumente utilizado como gás de arraste. As partículas são atomizadas, ionizadas e introduzidas no interior do equipamento, onde os íons são focalizados e conduzidos ao sistema de análise de massa. Os íons provenientes do plasma normalmente são espécies iônicas simples e com única carga elétrica. O campo magnético guia os íons por uma trajetória circular, separando-os em função de sua razão m/Z (Shibuya et al., 1998). Em alguns equipamentos existe um focalizador de íons óptico que, quando combinado com o setor magnético, produz um duplo foco.

Problemas relacionados à efeitos da matriz, de memória e presença de interferentes são os mais comuns e muitas vezes os mais difíceis de serem corrigidos (Longerich et al., 1990) nas análises de EGP e Au usando o ICP-MS via úmida. Variações de sensibilidade, que ocorrem ao

longo das análises, e os efeitos de matriz podem ser minimizados através do uso de padrões internos, que são elementos com características físico-químicas parecidas aos elementos de interesse e que são adicionados a solução a ser analisada no ICP-MS. Os sinais dos padrões internos são constantemente comparados com as leituras dos elementos de interesse, atenuando variações ou perdas de sensibilidade durante o transcorrer da análise. Nos trabalhos de Jackson et al. (1990) e Sun et al. (1993) são utilizados, com sucesso, o cádmio (Cd) e o tálio (Tl) como padrões internos na determinação dos EGP e Au.

Problemas ocasionados pelo efeito memória, ou seja, aumento do sinal de um elemento durante o transcorrer da análise, normalmente estão relacionados ao comportamento físico e a concentração do elemento na solução analisada, bem como ao tempo de limpeza do sistema entre as amostras analisadas. No caso dos EGP e Au, os elementos com maior tendência a produzirem efeito memória são o Au e Os (Jackson et al., 1990). Para este segundo elemento, devido as baixas concentrações na maioria das matrizes geológicas, o efeito memória é pouco sentido. Já o Au, normalmente encontrado em concentrações mais altas, possui efeito memória significativo, que geralmente é corrigido selecionando as amostras em ordem crescente de concentração e realizando constantes limpezas do sistema (Longerich et al., 1990).

Determinações que utilizem a espectrometria de massa como técnica analítica devem levar em consideração elementos com potenciais de interferência nas massas a serem analisadas. Sun et al. (1993) e Jackson et al. (1990) determinaram 5 espécies que interferem nas determinações de EGP e Au por ICP-MS (formadas por isótopos de Ni, Cu e Tl) e outras oito com pequeno potencial de interferência. Portanto, além dos isótopos de EGP e Au, o método deve avaliar as espécies de interferentes formadas.

Um dos primeiros trabalhos a explorar o potencial do ICP-MS via úmida na determinação de EGP e Au foi realizado por Jackson et al. (1990). Eles empregam a fusão coletora para separação destes elementos da matriz geológica e a precipitação com telúrio para a extração dos EGP e Au do botão de NiS. Os teluretos destes elementos são dissolvidos em água régia e a solução nebulizada para dentro do ICP-MS. Os resultados obtidos são superiores a 86% dos valores recomendados, com coeficientes de variação inferiores a 14% e limites de detecção entre 0,1 e 8,7 ng g⁻¹.

Duas técnicas de introdução de partículas sólidas tem sido aplicadas ao ICP-MS, visando eliminar os problemas existentes nas dissoluções: a nebulização por suspensão (Jarvis & Williams, 1989; Totland et al, 1993) e a ablação com laser (Jarvis et al, 1992; Jorge et al, 1998).

O método de ablação com *laser* dispensa o uso de reagentes químicos na preparação da amostra. Normalmente é feito apenas um desbaste na superfície a ser analisada, visando maior área de atuação e melhor focalização do equipamento. Um pequeno feixe de *laser* atua sobre a superfície da amostra sólida, provocando uma expansão térmica da mesma e criando um microplasma. Gases gerados durante este aquecimento ejetam pequenas quantidades de material particulado e/ou ionizado da superfície da amostra (Furuta, 1991) e um gás carregador, normalmente argônio, leva este material para dentro do ICP-MS. A quantidade de material retirado depende das características físicas e químicas da matriz sólida (MacCandless et al., 1997).

Métodos que utilizam a introdução de amostras sólidas dentro do ICP-MS são mais cômodos e evitam os riscos de perdas e contaminação já descritos anteriormente, porém, normalmente, com limites de detecção mais altos do que os obtidos via solução (vide Tabela 1.2).

1.3 Objetivos

Implantar a fusão coletora com sulfeto de níquel para determinação de EGP e Au em amostras geológicas.

Avaliar as figuras de mérito associadas ao método.

1.4 Nota sobre a parte experimental, resultados e discussão

O trabalho experimental realizado e os resultados obtidos utilizando as técnicas analíticas INAA e LA-ICP-MS são descritos nos capítulos a seguir, sob a forma de artigos.

CAPÍTULO II

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

A. P. S. Jorge

Departamento de Metalogênese e Geoquímica, IG-UNICAMP. Caixa Postal 6152, CEP13081-970,
Campinas – SP

J. Enzweiler

Departamento de Metalogênese e Geoquímica, IG-UNICAMP. Caixa Postal 6152, CEP13081-970,
Campinas – SP

A. M. G. Figueiredo

Supervisão de Radioquímica, IPEN-CNEN/SP. Caixa Postal 11049, CEP 05422-970, São Paulo – SP

2.1 ABSTRACT

The determination of platinum group elements and gold was accomplished after the nickel sulphide fire assay and instrumental neutron activation analysis. One gram of nickel and 10 and 20 g of sample was used. Detection limits 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 are compared favorably with the recommended values, but a tendency was observed for inferior values to those recommended, mainly for the platinum and the paladium. The possible sources of losses of PGE during the analytic procedure were appraised and they are discussed. The inferior results to those recommended the losses are attributed during the dissolution of the nickel sulfide button.

2.1.1 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 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 aos recomendados são atribuídos a perdas durante a dissolução do botão de sulfeto de níquel.

2.2 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 ao geoquímico, por causa da baixa concentração natural (ng g^{-1} ou sub-ng g^{-1}) e da distribuição heterogênea desses elementos na maioria das matrizes geológicas. 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 sub-amostragem 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 de sua matriz, deve ser cuidadosamente avaliada. O controle da contaminação da amostra também é fundamental, assim como adotar 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 10 g 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 (Robért et al., 1971) e a fusão alcalina seguida de precipitação com telúrio (Amossé, 1998). De todos estes métodos, a fusão coletora é o mais empregado na separação dos EGP da sua matriz.

O método de fusão coletora mais conhecido baseia-se na separação e pré-concentração de metais nobres presentes em matrizes geológicas, usando o óxido de chumbo como agente coletor. A amostra é misturada a fundentes, óxido de chumbo e um agente redutor e 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 a 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 Robért 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 ao redor 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 a 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 alto grau de 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 Robért 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 à 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 grama, 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 reportaram a coleta completa dos EGP e Au com o emprego de massas de níquel de 0,25 grama 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 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 à 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.

2.3 EXPERIMENTAL

2.3.1 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 gramas de sílica (Merck), conforme recomendado por Asif & Parry (1990) e Zereine et al. (1994).

A mistura homogeneizada 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 separando-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.

2.3.2 Preparação do botão para análise por INAA

Os EGP e Au foram separados do NiS por dissolução em HCl concentrado à 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 bequer 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 para 2 a 4 horas. Posteriormente, a trituração em moinho foi substituída pela quebra do botão utilizando 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 bequer de 150 mL coberto com vidro de relógio, em chapa aquecida entre 85 e 90 °C. O aquecimento só foi iniciado 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 bequer imediatamente resfriado. O material insolúvel foi filtrado à vácuo, em filtros de metil-celulose com poros de $0,45 \mu m$ (Millipore). O filtro e as paredes do bequer foram lavados com água de elevada pureza (Milli-Q, Millipore). Um segundo papel de filtro foi utilizado para recolher resíduos sólidos aderidos nas paredes do funil e do bequer. 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.

2.3.2.1 Preparação dos padrões

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

2.3.4 Determinação por INAA

As irradiações foram feitas no reator IEA-R1 localizado no IPEN/CNEN em São Paulo e as medidas da radiação induzida em detetor 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 $1,9 keV$ 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 $cm^{-2} s^{-1}$, 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 $cm^{-2} s^{-1}$ para a determinação dos demais EGP e Au. Foram realizadas 3 séries de contagem, com tempos entre 1 a 12 horas. A Tabela 2.1 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.

2.4 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 2.2, 2.3 e 2.4 respectivamente.

A observação geral das Tabelas 2.2, 2.3 e 2.4 mostra que, apesar de haver vários resultados isolados concordantes com os valores recomendados, há uma tendência para valores menores que os recomendados.

A média dos resultados obtidos para a amostra de referência UMT-1 (Tabela 2.2) está dentro do intervalo de confiança (95%) dos valores recomendados para os elementos Rh e Ir. Para os demais elementos, 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 recomendado para a Pt, enquanto que 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 2.3) 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 limite de detecção (Tabela 2.5, 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 2.3, 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 somente possui valores propostos para os EGP mas com desvios padrão extremamente altos (Potts, et al., 1992), conforme pode ser observado na Tabela 2.4. 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 de 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 $144 \pm 35 \text{ ng g}^{-1}$ e $113 \pm 6 \text{ ng g}^{-1}$ (Jorge et al., 1998). Estes resultados sugerem que as perdas, no caso da INAA, devem estar associadas às etapas subseqüentes 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 ficarem aderidas à superfície da ágata foi considerada. Esta possibilidade foi também sugerida por Boisvert et al. (1991). Para avaliá-la, adotou-se procedimento idêntico ao de Mc Donald 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 pós 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 a 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) citando trabalho de outro autor, 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, onde 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 bequer, 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, contudo 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 reportada 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, que poderia não ser percebido para amostras como a 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 residuo é filtrada em membranas com tamanho de poro de 0,45 μm . 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 μm . 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 μm e não ser coletadas.

Recentemente, McDonald (1998) lançou um debate a respeito a 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 seria insuficiente por causa da heterogeneidade intrínseca das amostras geológicas. McDonald (1998) cita um estudo realizado na Universidade de Québec, 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 10 g, e de 40 g para a amostra GPt6.

2.5 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 do que os medidos quando se alterou o procedimento, adotando o resfriamento rápido, com exceção do Pd. A comparação é mostrada na Tabela 2.5.

Os sinais de leitura (contagens) do Pd, no transcorrer deste trabalho, foram sofrendo decréscimo gradativo, inclusive nos padrões. Esta degradação de sinal, embora incomum nas análises por INAA, foi atribuída a uma perda de sensibilidade do detetor na faixa de energia para este elemento.

2.6 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 contém 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.

2.7 AGRADECIMENTOS

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



Tabela 2.1. 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	^{104m} Rh	51,4	4,4 min	Curta	5 min
Pd	¹⁰⁹ Pd	88,0	13,5 h	Longa	24 h
Pd	^{109m} 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 2.2. Resultados obtidos 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 expressos 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 2.3. Resultados obtidos 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 expressos 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

Tabela 2.4. Resultados obtidos após a fusão coletora e análise por ativação com nêutrons para a amostras 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	$7,1 \pm 1,9$	ND	$16,0 \pm 4,5$	33 ± 20	13 ± 6	$4,0 \pm 0,7$
Proposto	67 ± 24	9 ± 10	70 ± 116	(27)	28 ± 23	50 ± 300	(28)

n^* = número de botões analisados

ND = não detectado

Tabela 2.5. 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

CAPÍTULO III

PLATINUM-GROUP ELEMENTS AND GOLD DETERMINATION IN FIRE ASSAY BUTTONS BY LASER ABLATION ICP-MS

A. P. S. Jorge

Departamento de Metalogênese e Geoquímica, IG-UNICAMP. Caixa Postal 6152, CEP13081-970,
Campinas – SP

J. Enzweiler

Departamento de Metalogênese e Geoquímica, IG-UNICAMP. Caixa Postal 6152, CEP13081-970,
Campinas – SP

E. K. Shibuya

MEQ, IPEN-CNEN/SP. Caixa Postal 11049, CEP 05508-900, São Paulo – SP

J. E. S. Sarkis

MEQ, IPEN-CNEN/SP. Caixa Postal 11049, CEP 05508-900, São Paulo – SP

A. M. G. Figueiredo

Supervisão de Radioquímica, IPEN-CNEN/SP. Caixa Postal 11049, CEP 05422-970, São Paulo – SP

Platinum-Group Elements and Gold Determination in NiS Fire Assay Buttons by UV Laser Ablation ICP-MS

Alexandre P. de S. Jorge (1), Jacinta Enzweiler (1)*, Elisa K. Shibuya (2), Jorge E.S. Sarkis (2) and Ana Maria G. Figueiredo (2)

(1) Instituto de Geociências, UNICAMP, C.P. 6252, Campinas, SP, 13083-970, Brazil. *Corresponding author, e-mail: jacinto@ige.unicamp.br
(2) IPEN/CNEN, C.P. 11049, São Paulo, SP, 055508-900, Brazil

The direct analysis of nickel sulfide fire assay buttons by UV laser ablation ICP-MS was used to determine the platinum-group elements and gold in the following reference materials: UMT-1, WPR-1, WMG-1, GPI-4, GPI-6 and CHR-Bkg. The instrument was calibrated with buttons prepared using quartz doped with the appropriate standard solutions. Analytical precision (RSD) was generally better than 10%, although occasional higher RSDs may infer local heterogeneities within nickel sulfide buttons. Good or excellent agreement was observed between analysed and reference material values except Rh in UMT-1 and WMG-1, which suffered an interference from copper. Detection limits calculated as 10s quantitation limits were Au (1.7 ng g^{-1}), Pd (3.3 ng g^{-1}), Pt (8.3 ng g^{-1}), Os (1.3 ng g^{-1}), Rh (1 ng g^{-1}), Ru (5 ng g^{-1}) and Ir (0.7 ng g^{-1}).

Keywords: nickel sulfide, fire assay, laser ablation, LA-ICP-MS, platinum-group elements, gold.

L'analyse directe par ICP-MS couplé à un système d'ablation laser de pastilles obtenues par essai pyrognostique avec du sulfure de nickel est utilisée pour déterminer les concentrations en éléments du groupe du platine et en or dans les matériaux de référence suivants: UMT-1, WPR-1, WMG-1, GPI-4, GPI-6 et CHR-Bkg. L'instrument a été calibré avec des pastilles fabriquées en dopant du quartz avec les solutions standards appropriées. L'incertitude analytique (RSD) est généralement meilleure que 10% bien que des incertitudes plus élevées soient occasionnellement trouvées, probablement dues à des hétérogénéités locales au sein des pastilles. A l'exception du Rh dans UMT-1 et WMG-1, qui souffre d'une interférence avec le cuivre, l'accord est bon et même excellent entre les valeurs mesurées et recommandées. Les limites de détection (prises égales à 10s) sont: 1.7 ng g^{-1} pour Au, 3.3 ng g^{-1} pour Pd, 8.3 ng g^{-1} pour Pt, 1.3 ng g^{-1} pour Os, 1 ng g^{-1} pour Rh, 5 ng g^{-1} pour Ru et 0.7 ng g^{-1} pour Ir.

Mots-clés : sulfure de nickel, essai pyrognostique, ablation laser, LA-ICP-MS, éléments du groupe du platine, or.

Nickel sulfide fire assay, used to collect the platinum-group elements (PGE: ruthenium, rhodium, palladium, osmium, iridium, platinum), is already a "classical" procedure to pre-concentrate those elements prior to analysis. The main reason for the extensive use of NiS fire assay is the possibility of easily accommodating large samples, necessary to eliminate any heterogeneity effects associated with the occurrence of these elements at low levels as discrete phases.

Considerable work has been done since Robért *et al.* (1971) used nickel sulfide as a collector to concentrate all noble metals by fire assay. In 1978,

Hoffman *et al.* described the determination of PGE and Au by neutron activation (INAA) after a NiS fire assay. However, despite the advances in analytical techniques allowing lower detection limits, contamination with reagents may hinder achieving them in real samples. In 1989, Asif and Parry showed that nickel sulfide buttons of reduced mass are still capable of collecting quantitatively the PGE. Besides allowing lower blanks levels, the use of buttons of reduced mass speeds up the analytical procedure, minimises the contact with toxic reagents such as nickel (Paukert and Rubeska 1993) and renders the whole procedure kinder environmentally.

The main reason why research interest in the NiS technique persists is because many authors still find losses at some steps of the assay. Using the conventional procedure, the button is separated from the vitreous slag, weighed, crushed and dissolved in concentrated hydrochloric acid. The reducing conditions then prevalent should prevent the dissolution of the PGE sulfides. When INAA analysis is used for the determination, the solution is filtered and the filter is irradiated directly. For other analytical techniques, like ICP-MS, some authors prefer not to filter the solution containing the PGE sulfides, but to add a tellurium precipitation step, to collect any dissolved PGE (Jackson *et al.* 1990, Sun *et al.* 1993, Reddi *et al.* 1994).

The direct analysis of the NiS button by INAA was proposed by Asif *et al.* (1992), but detection limits were not adequate. Later, Jarvis *et al.* (1995) described the direct analysis of the NiS buttons using an infrared laser ablation system coupled with ICP-MS. The results they obtained were promising, but detection limits were still too high to allow its general use. Here we describe the results obtained for PGE and Au determined directly in the NiS buttons, with an ultra-violet laser ablation system and a more sensitive ICP-MS instrument.

The lower detection limits achieved allowed for the analysis of some of the PGE reference materials distributed by the CCRMP (Canada) and IGGE (China). The chromitite CHR-Bkg distributed by SARM (CRPG, France) was also analysed. The overall aim of this work was to show that the direct determination of PGE in the NiS buttons makes analysis much faster and eliminates any problems with contamination or losses during the dissolution or any other procedures used in conventional methods.

Experimental

Fire assay

The preparation of the NiS buttons was similar to the procedure described by Jarvis *et al.* (1995), with a few minor modifications. Buttons were prepared by adding the sample (10.0 or 15.0 g) to a mixture consisting of 10 g of sodium carbonate (anhydrous extra pure, Merck), 20 g of sodium tetraborate (anhydrous GR, Merck), 1 g of nickel powder (INCO Metals) and 0.75 g of purified sulfur (Merck). For the chromitite sample, sodium tetraborate was substituted

for lithium tetraborate and 3 g of quartz was added to the flux. After mixing thoroughly, the blend was transferred to a new 250 ml fire clay crucible and inserted into a furnace already heated to 650 °C. The temperature was raised and fusion was carried out at 950 °C for 30 minutes, followed by another 30 minutes at 1050 °C. The crucibles were left in the furnace and allowed to cool overnight. After removing them from the furnace, each crucible was broken open, to release the nickel sulfide button, which was retrieved and weighed. For the laser ablation ICP-MS analysis, the upper and lower surfaces of the buttons were polished on a diamond lap.

For calibrating the LA-ICP-MS, NiS buttons were prepared by substituting quartz for the sample. The quartz was analytical grade (Merck) and had been previously doped with a PGE standard solution (Specpure, ALFA AESAR) and left to dry at room temperature. Quartz (10 g) was weighed on a watch glass, the PGE standard solution was added with a micropipette and the weight recorded. This weight was used to calculate the concentration of PGE in the nickel sulfide button, taking into account the concentration of analytes in the standard solution, its density and the mass of the nickel sulfide button. In these calculations, the following assumptions were made: the PGE are quantitatively collected by the NiS and are homogeneously distributed in the buttons. The final concentration of PGE and Au in the NiS buttons used to calibrate the instrument were: 0.086; 0.188; 0.502; 0.928; 1.082; 1.098; 4.02; 4.77; 5.16; 8.68 and 9.45 $\mu\text{g g}^{-1}$. This wide concentration interval was necessary because of the large range of PGE concentrations in the reference samples analysed. Blanks were prepared using only quartz.

LA-ICP-MS measurements

Laser ablation ICP-MS measurements were made at IPEN (Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares), São Paulo, Brazil, using an UV Nd:YAG laser ablation system (LUV 266 Gen3, Merchantek) coupled with a HR-ICP-MS instrument (Element, Finnigan MAT). The conditions used are summarized in Table 1. The isotopes used are shown in Table 2. The ^{61}Ni isotope was also measured because it was used as an internal standard (Jarvis *et al.* 1995). In this study, ^{101}Ru was not measured, due to the interference from $^{61}\text{Ni}^{40}\text{Ar}$. Other isobaric interferences may also be present, like $^{63}\text{Cu}^{40}\text{Ar}$ on rhodium and $^{65}\text{Cu}^{40}\text{Ar}$ on ^{105}Pd .

Table 1.
Instrumental parameters

Laser ablation	
Instrument	LUV266 Gen3 Merchantek™ EO
Laser type	Nd:YAG, frequency quadrupled, 266 nm
Operation mode	Q-switched
Laser output, PFM	70%, 2.5 mJ/pulse
Pulse duration	4 ns
Frequency	10 Hz
Approximate pit size	180-200 μm
Pre-ablation time	1 min
Focus condition	On sample surface
ICP-MS	
Instrument	Element, Finnigan MAT
Resolution	300
Plasma power	1300 W
Sample gas	0.99 l min ⁻¹
Auxiliary gas	0.82 l min ⁻¹
Cooling gas	14 l min ⁻¹
SEM acquisition	Analogue for ⁶¹ Ni and counting, other isotopes
Counting statistics	10 X 6 (runs and passes)

Table 2.
Isotopes used during LA-ICP-MS analysis
of the NiS buttons and their abundances (%)

⁶¹ Ni	⁹⁹ Ru	¹⁰³ Rh	¹⁰⁵ Pd	¹⁸⁸ Os	¹⁸⁹ Os	¹⁹³ Ir	¹⁹⁴ Pt	¹⁹⁵ Pt	¹⁹⁷ Au
1.16	12.7	100	22.2	13.3	16.1	62.6	32.9	33.8	100

Results and discussion

The average diameter of the nickel sulfide buttons used in the present study was 13 mm and the craters formed by the laser ablation, observed by scanning electron microscopy, had a diameter of approximately 200 μm.

All nickel sulfide buttons, including blank buttons and standard buttons obtained with pure and doped quartz respectively, were analysed at three different positions and ten acquisitions were made for each position. The measured intensities for each position were averaged. In a separate evaluation, ten different positions on one NiS button of the reference sample UMT-1 were analysed and the intensities were statistically evaluated. It was concluded that three points were analytically representative.

Calibration

Figure 1 shows the calibration curves obtained after ratioing the intensity of the isotope of interest to the intensity of ⁶¹Ni, the blank intensities having been discounted. For Os and Pt, only data for ¹⁸⁹Os and ¹⁹⁴Pt are shown, but ¹⁸⁸Os and ¹⁹⁵Pt were also measured. Results for both isotopes in reference samples being very close together, they were averaged. Error bars shown represent the standard deviation (1s). Calibration graphs shown in Figure 1 show good linearity, but it can be observed that for most elements, the button with 4.77 μg g⁻¹ gave a high relative standard deviation, reaching 28% for rhodium. Some other points also show relatively high standard deviations that may be related to the presence of local heterogeneities in the PGE concentration within the NiS buttons. For example, Urban *et al.* (1995) showed that different PGE-containing phases may form during a nickel sulfide fire assay procedure. Using electron microprobe analysis and back scattered electron images, they identified a matrix of Ni₃S₂ containing small amounts of Rh, Ru and Ir, with inclusions of a sulfide of Ni, Ru, Rh and alloys containing all PGE except Pd (for which no data were presented, using sodium tetraborate as flux), plus nickel in different proportions. There is some difficulty in generalizing the results obtained by Urban *et al.* (1995) because they used a greater concentration of PGE to obtain their NiS buttons. Calculations with their data indicate that their buttons could contain as much as 2.16 mg g⁻¹ of each PGE. This is up to 10⁴ times higher than the concentration of PGE in buttons prepared in the present work. Even so, it shows that any heterogeneities within the buttons may affect analysis by laser ablation. This was already suggested by Paukert and Rubeska (1993), when they showed that palladium, at a concentration of ≈1% m/m in a 2 g NiS button, could form randomly scattered spots of alloys or sulfides with nickel and other PGE. However, the relatively large size of the craters (≈ 200 μm) formed during the laser ablation in this work helped to minimise any problems associated with the presence of heterogeneities, since the individual phases or local concentrations of the PGE, shown by Urban *et al.* (1995) and Paukert and Rubeska (1993), are much smaller in size.

Another aspect which is seldom considered, is the procedure used to cool the NiS button. In the classical method, the hot melt is poured into a cold iron mould. Some authors prefer to leave the melt to solidify in the clay crucible, after taking it from the hot furnace

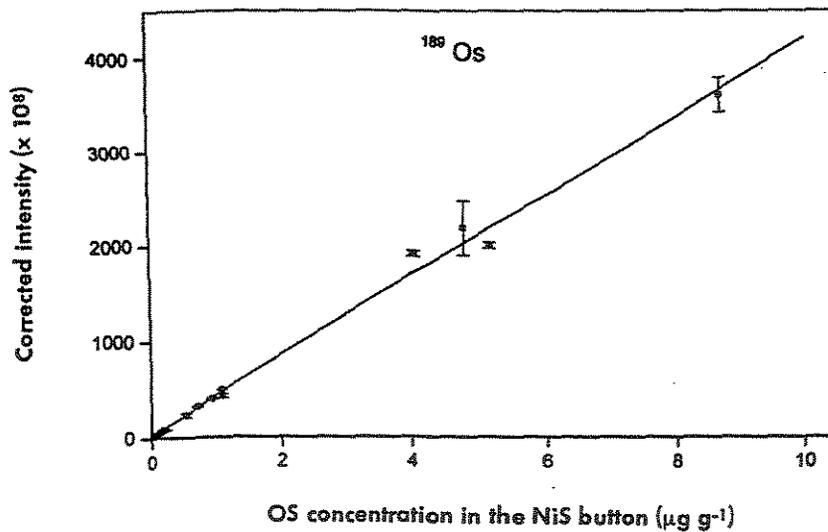
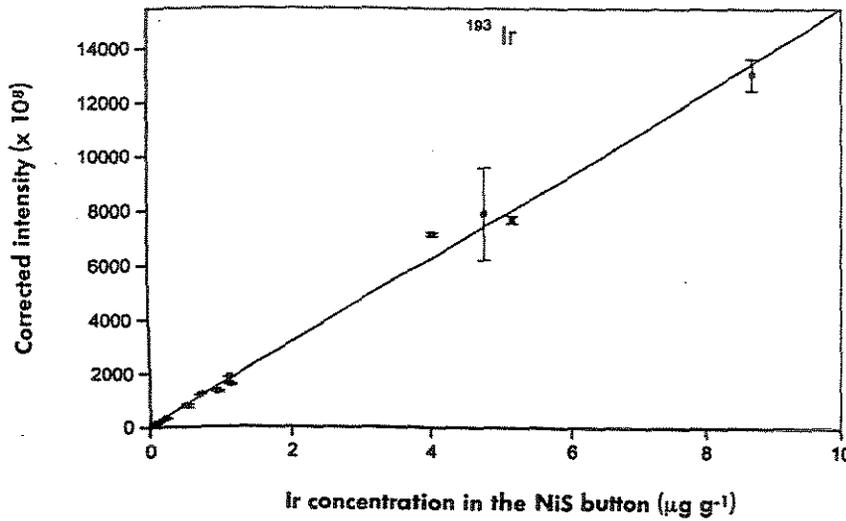
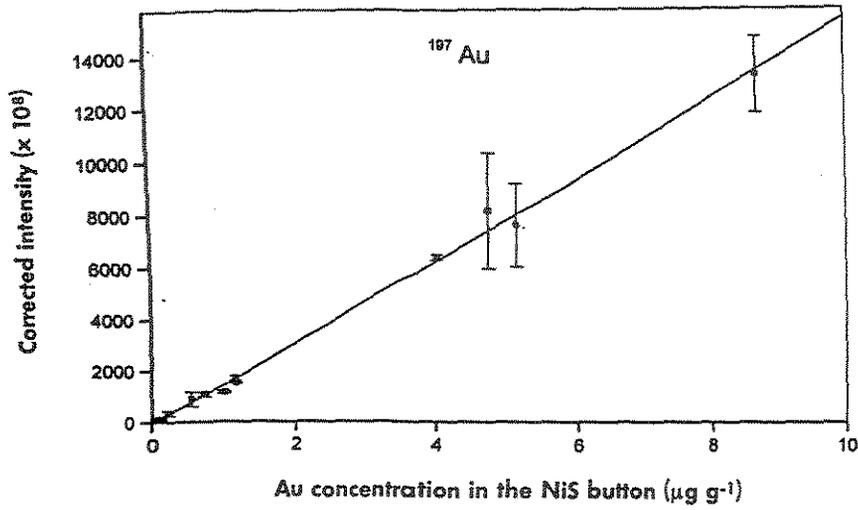


Figure 1. Corrected intensity of the signal of the PGE and Au, obtained during the calibration of the LA-ICP-MS, using NiS buttons prepared by fire assay of quartz doped with PGE standard solution. The corrected intensity was obtained by ratioing the signal obtained for the isotope of interest against the signal of ⁶¹Ni and subtracting the same ratio obtained on a blank button.

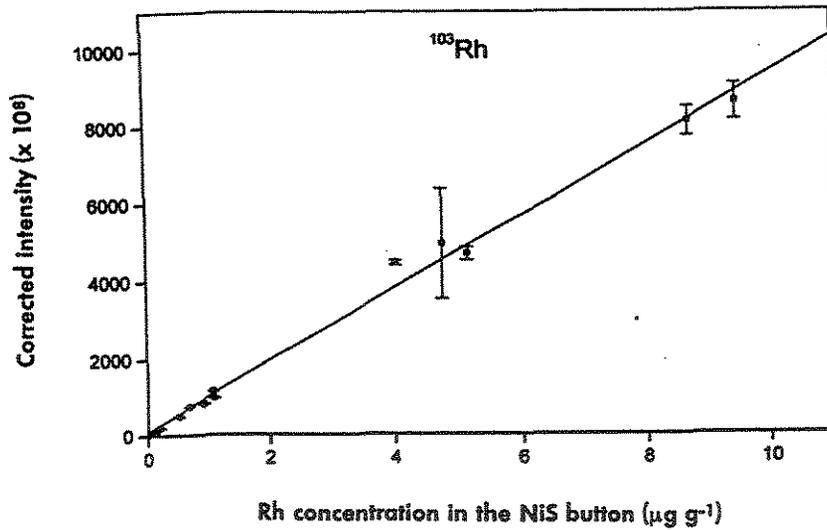
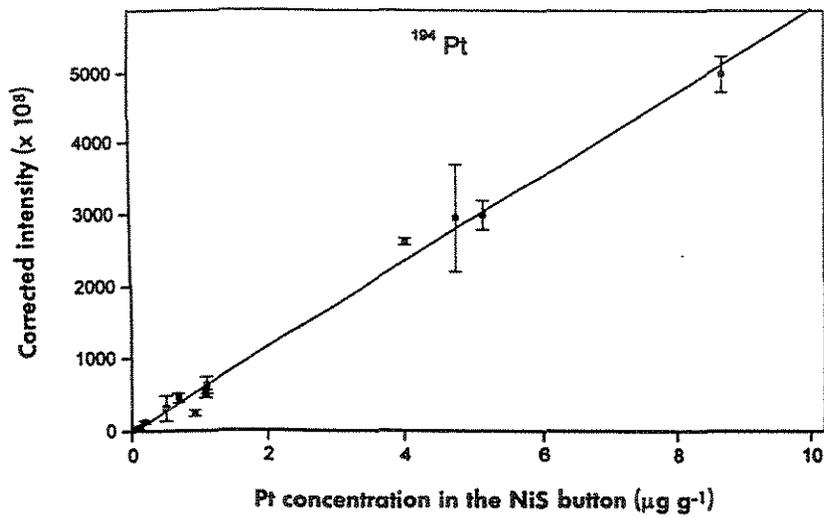
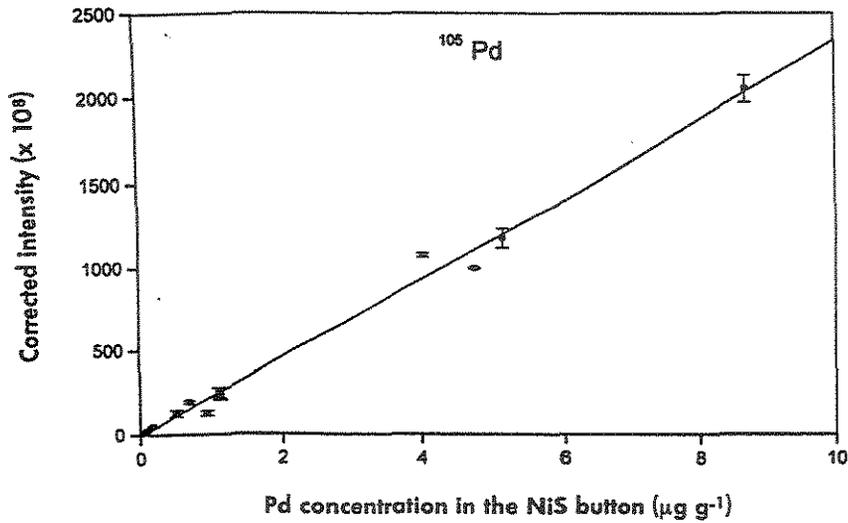


Figure 1 (continued). Corrected intensity of the signal of the PGE and Au, obtained during the calibration of the LA-ICP-MS, using NiS buttons prepared by fire assay of quartz doped with PGE standard solution. The corrected intensity was obtained by ratioing the signal obtained for the isotope of interest against the signal of ^{61}Ni and subtracting the same ratio obtained on a blank button.

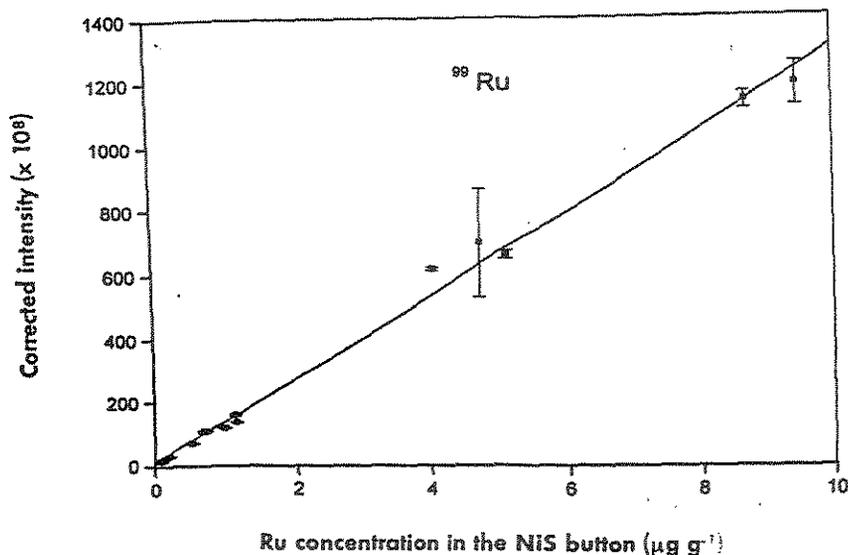


Figure 1 (continued). Corrected intensity of the signal of the PGE and Au, obtained during the calibration of the LA-ICP-MS, using NIS buttons prepared by fire assay of quartz doped with PGE standard solution. The corrected intensity was obtained by ratioing the signal obtained for the isotope of interest against the signal of ^{61}Ni and subtracting the same ratio obtained on a blank button.

Table 3. Results obtained for CCRMP PGE reference samples by direct analysis of NIS buttons by LA-ICP-MS. Uncertainties shown for results are for $n=3$ (ng g^{-1})

	Ru	Rh	Pd	Os	Ir	Pt	Au
UMT-1							
Button 1	10.9 ± 0.9	14.7 ± 1.0	118 ± 16	8.6 ± 0.2	10.6 ± 0.6	161 ± 14	51 ± 3
Button 2	13.6 ± 0.7	13.8 ± 0.6	116 ± 8	8.8 ± 0.3	11.0 ± 0.4	168 ± 8	44 ± 13
Button 3	11.9 ± 0.4	12.9 ± 0.7	106 ± 7	7.7 ± 0.8	9.3 ± 0.7	104 ± 21	49 ± 18
Average	12.1 ± 1.4	13.8 ± 0.9	113 ± 6	8.4 ± 0.6	10.3 ± 0.9	144 ± 35	48 ± 3
Recommended	10.9 ± 1.5	9.5 ± 1.1	106 ± 3	(8)	8.8 ± 0.6	129 ± 5	48 ± 2
WPR-1							
Button 1	22.7 ± 0.3	18.1 ± 0.9	200 ± 28	16.5 ± 1.0	15.2 ± 0.8	250 ± 28	29 ± 9
Button 2	13.2 ± 0.3	11.7 ± 0.2	140 ± 9	10.0 ± 0.5	9.6 ± 0.3	157 ± 3	22.8 ± 0.4
Button 3	15.5 ± 1.2	13.7 ± 0.4	169 ± 23	11.2 ± 0.6	10.5 ± 0.1	186 ± 8	33.0 ± 0.8
Average	17.1 ± 5.0	14.6 ± 3.5	170 ± 30	12.6 ± 3.5	11.7 ± 3.0	198 ± 48	28 ± 5
Recommended	22 ± 4	13.4 ± 0.9	235 ± 9	(13)	13.5 ± 1.8	285 ± 12	42 ± 3
WMG-1							
Button 1	37.0 ± 3.1	64 ± 15	437 ± 149	31.0 ± 1.8	58 ± 5	728 ± 198	101 ± 26
Button 2	35.4 ± 1.3	50 ± 5	395 ± 50	29.4 ± 0.7	53 ± 4	756 ± 52	96 ± 28
Recommended	35 ± 5	26 ± 2	382 ± 13	(24)	46 ± 4	731 ± 35	110 ± 11

Recommended values are from CANMET certificate. Uncertainties shown are at the 95% confidence level. Values in brackets are provisional. Uncertainties for analysed values are $1s$ = one standard deviation.

(Jackson *et al.* 1990, Paukert and Rubeska 1993, Frimpong *et al.* 1995). In this study, the crucibles were left in the furnace overnight, so the temperature of the melt decreased slowly. Unfortunately, nobody has yet shown that all procedures are equivalent, which may not be the case, especially where buttons of reduced mass are concerned.

Precision

Results obtained for UMT-1, WPR-1 and WMG-1 reference samples, respectively an ultramafic ore tailing, an altered peridotite and a mineralized gabbro, are shown in Table 3. The values listed for each button are the average of the analyses at three different positions.

Table 4.
 Results obtained for other PGE reference materials by direct analysis of
 NIS buttons by LA-ICP-MS. Uncertainties shown for results are for $n=3$ (ng g^{-1})

	Ru	Rh	Pd	Os	Ir	Pt	Au
CHR-Bkg							
Button 1	63 ± 2	10.2 ± 0.5	60 ± 2	277 ± 1.1	35.8 ± 1.0	36 ± 1	5.6 ± 0.2
Button 2	57 ± 1	8.7 ± 0.5	47 ± 7	24.5 ± 0.6	33.0 ± 0.7	29 ± 13	12.7 ± 1.6
Proposed	67	9	70	27	28	50	28
GPI-4							
Button 1	4.4 ± 0.3	6.9 ± 0.1	90 ± 8	2.4 ± 0.2	8.0 ± 0.3	63 ± 2.4	3.0 ± 0.3
Button 2	3.3 ± 0.3	6.4 ± 0.3	95 ± 17	2.3 ± 0.3	7.8 ± 0.3	65 ± 4.0	45 ± 10
Recommended	2.5 ± 0.2	4.3 ± 0.8	60 ± 9	2.4 ± 0.4	4.7 ± 1.1	58 ± 5	4.3 ± 0.3
GPI-6							
Button 1	9.8 ± 1.0	26 ± 4	586 ± 66	13.3 ± 0.5	36 ± 3	449 ± 126	57 ± 33
Recommended	13 ± 1	22 ± 3	568 ± 51	15.6 ± 2.0	28 ± 7	440 ± 37	(45)

Proposed values for CHR-Bkg are from Potts *et al.* (1992).

Recommended values are from IGGE certificate; the confidence level of uncertainty is not specified.

Uncertainties for analysed values are $1s =$ one standard deviation.

Relative standard deviations of these measurements tend to be low to moderate (less than or approximately 10%) for almost all elements. The results obtained for Rh, Pd, Pt and Au in Button 1 and Au in Button 2, for reference sample WMG-1, are exceptions, which may be related to the presence of different PGE phases within the buttons. High standard deviations were also observed for Au in Buttons 2 and 3 for UMT-1. The averaged results for samples UMT-1 and WPR-1 are also shown in Table 3. There is a tendency for the relative standard deviations of WPR-1 results to be much higher than those obtained for UMT-1, which is a consequence of the greater range of results for the three buttons of WPR-1.

General good precision within buttons and between buttons was observed for results of reference samples CHR-Bkg, GPI-4 and GPI-6, shown in Table 4.

Accuracy

A comparison between results (average $\pm 2\sigma$) presented here and recommended values (Tables 3 and 4) was made either by taking into consideration the confidence interval of certificate values or by applying the t-test where only a provisional value was available for the reference material concentration. For reference sample UMT-1, our results fall within the confidence interval, excepting rhodium for all buttons and Ir and Pt in Button 2. When the same criteria are used to evaluate results for reference sample WPR-1,

good agreement was observed for the average of the three buttons, but not for the individual results of Buttons 2 and 3. The almost uniform lower results of Button 2 of WPR-1 shows that some problem occurred, but it is not clear if it was during the sub-sampling for the fire assay or at another stage of the analysis.

Results obtained for Rh in reference samples UMT-1 and WMG-1 are much higher than the certified values of this element. This was attributed to the presence of copper in the buttons, which in the plasma may combine with argon forming a $^{63}\text{Cu}^{40}\text{Ar}^+$ species, interfering with ^{103}Rh determination. Although special buttons were prepared containing copper but no PGE, to evaluate the magnitude of this interference, no signal at mass 103 was detected. Further studies need to be made to clarify this point.

Results obtained for Ru, Pd, Ir, Pt and Au for both buttons of reference sample WMG-1 fall within the 95% confidence interval of the reference value.

Osmium results were compared to provisional values using t-tests. For reference samples UMT-1 and WPR-1 our average values for Os show statistical agreement with reference values. Our results for Os in reference sample WMG-1 fall outside the 95% confidence level of the t-test.

In Table 4, results obtained for chromitite reference sample CHR-Bkg (Potts *et al.* 1992) are shown together

with GPI-4 and GPI-6 (Li and Tong 1995), both pyroxene-peridotites issued by IGGE (China). When t-tests were applied to results of Buttons 1 and 2 of CHR-BKg, statistical agreement with proposed values was observed for most data. The main exception was the results for gold, which were much lower than the suggested value.

Results for Ru, Rh and Ir obtained for reference sample GPI-4 in Button 1 and for Ir and Au in Button 2 are higher than the 95% confidence interval of recommended values. The high value obtained for gold in Button 2 (45 ng g⁻¹) suggests that a nugget effect may have occurred during sub-sampling for fire assay. From sample GPI-6, only one button was analysed; statistically good agreement was obtained with recommended values for all PGE and Au.

In this work, ⁶¹Ni was used as an internal standard (Jarvis *et al.* 1995), and all measurements for PGE and Au were normalized to the signal of that isotope. This correction is intended to compensate for variations in the mass of material reaching the plasma, affected by the processes occurring during laser ablation and transport. According to Fryer *et al.* (1995), the fractionation factor of the isotopes of interest and the isotope used for correction should be similar. In the present work, the fractionation factors of PGE, Au and Ni were not evaluated, but the analysis of the raw intensity data showed that the PGE signal variation with time was not always directly related to the nickel signal. During analysis, an increase in the signal for nickel could sometimes be observed, with a simultaneous decrease in the signal for one or more of the platinum-group elements. This observation could be related to any heterogeneity of the ablated material.

A better internal correction would be achieved if enriched isotopes of PGE were used. Isotope dilution could then be used, with the advantage of a further improvement in both precision and accuracy, except for rhodium and gold which are monoisotopic.

Quantitation limits

Quantitation limits (10s) are shown in Table 5. These values were obtained by averaging values obtained for two different blank buttons, considering a sample mass of 10.0 g, and an average final mass of the nickel sulfide buttons of 1.3 g. In principle, these limits can be lowered since larger masses of sample may be used during the fire assay. The limits of Table 5

Table 5.
 Quantitation limits (10s) on blank NiS buttons, prepared from 10 g of sample (test portion) and with an average mass for each NiS button of 1.3 g (ng g⁻¹)

Ru	Rh	Pd	Os	Ir	Pt	Au
5.0	1.0	3.3	1.3	0.7	8.3	1.7

were confirmed when the lower level reference samples TDB-1 and WGB-1 were prepared and analysed. Among the platinum-group elements, only palladium has recommended values in those samples above the quantitation limits. The values obtained for Pd in TDB-1 and WGB-1 were respectively 21.4 ± 0.3 ng g⁻¹ and 12.9 ± 1.5 ng g⁻¹ while the recommended values are 22.4 ± 1.4 ng g⁻¹ and 13.9 ± 0.3 ng g⁻¹. The recommended values for gold in these reference samples are higher than the quantitation limits listed in Table 5, but our results were much lower, a problem that was attributed to incomplete recoveries by the nickel sulfide during the fire assay procedure.

Conclusions

The results obtained by the direct analysis of nickel sulfide buttons of reduced mass using LA-ICP-MS show that this method may be used to determine the PGE content in low level mineralized samples, for which the quantitation limits are adequate. These limits could be further lowered by increasing the sample mass used in individual assays.

General analytical precision, determined both by repeated analysis of the same buttons and by analyzing different buttons of the same sample tends to be better than 10%. Some results showed much higher relative standard deviations, which may be related to local heterogeneity within the nickel sulfide buttons.

The analysis of the reference materials showed that, in most cases, good or excellent agreement with recommended or proposed values was achieved. Other less acceptable results are reminders of the difficulties associated with the analysis of PGE and Au.

The main advantages of using LA-ICP-MS for PGE analysis are the elimination of the dissolution of the NiS button and associated problems together with the faster analysis time. The buttons prepared to calibrate

the instrument may be used for many analytical cycles per button, and may be repolished, if necessary, to facilitate such repeated use.

Acknowledgements

The authors thank the Brazilian agencies FAPESP, FINEP, CAPES and CNPq for financial support. J.E. is grateful to Dr. Ivan Rubeska and Dr. Li Xiaolin for information concerning the NiS fire assay procedure.

References

- Asif M. and Parry S.J. (1989)**
Elimination of reagent blank problems in the fire assay preconcentration of the platinum-group elements and gold with a nickel sulfide bead weighing less than one gram. *Analyst*, 114, 1057-1059.
- Asif M., Parry S.J. and Malik H. (1992)**
Instrumental neutron activation analysis of a nickel sulphide fire assay button to determine the platinum-group elements and gold. *Analyst*, 117, 1351-1353.
- Frimpong A., Fryer B.J., Longerich H.P., Chen Z. and Jackson S.E. (1995)**
Recovery of precious metals using nickel sulfide fire assay collection: problems at nanogram per gram concentrations. *Analyst*, 120, 1675-1680.
- Fryer B.J., Jackson S.E. and Longerich H.P. (1995)**
The design, operation and role of the laser-ablation microprobe coupled with an inductively coupled plasma-mass spectrometer (LAM-ICP-MS) in the Earth sciences. *Canadian Mineralogist*, 33, 303-312.
- Hoffman E.L., Naldrett A.J. and Van Loon J.C. (1978)**
The determination of all platinum-group elements and gold in rock and ore by neutron activation analysis on large samples. *Analytica Chimica Acta*, 102, 157-166.
- Jackson S.E., Fryer B.J., Gosse W., Healey D.C., Longerich H.P. and Strong D.F. (1990)**
Determination of the precious metals in geological materials by inductively coupled plasma-mass spectrometry (ICP-MS) with nickel sulfide fire-assay collection and tellurium coprecipitation. *Chemical Geology*, 83, 119-132.
- Jarvis K.E., Williams J.G., Parry S.J. and Bertalan E. (1995)**
Quantitative determination of the platinum-group elements and gold using NiS fire assay with laser ablation-inductively coupled plasma-mass spectrometry (LA-ICP-MS). *Chemical Geology*, 124, 37-46.
- Li X. and Tong C. (1995)**
Determination of all platinum-group elements in six new Chinese PGE geochemical standard reference samples using neutron activation analysis after a nickel sulfide fire assay concentration. *Geostandards Newsletter*, 14, 25-26.
- Paukert T. and Rubeska I. (1993)**
Effects of fusion charge on the determination of platinum-group elements using collection into a minimised nickel sulphide button. *Analytica Chimica Acta*, 278, 125-136.
- Potts P.J., Gowing C.J.B. and Govindaraju K. (1992)**
Preparation, homogeneity evaluation and cooperative study of two new chromitite reference samples CHR-P+ and CHR-Bkg. *Geostandards Newsletter*, 16, 81-108.
- Reddi G.S., Rao C.R.M., Rao T.A.S., Lakshmi S.V., Prabhu R.K. and Mahalingam T.R. (1994)**
Nickel sulfide fire assay - ICP-MS method for the determination of platinum-group elements: A detailed study on the recovery and losses at different stages. *Fresenius Journal of Analytical Chemistry*, 348, 350-352.
- Rob ert R.V.D., Van Wyk E. and Palmer R. (1971)**
Concentration of noble metals by a fire assay technique using nickel sulfide as a collector. Report, National Institute for Metallurgy (South Africa), No. 1371, 15pp.
- Sun M., Jain J., Zhou M. and Kerrich R. (1993)**
A procedural modification for enhanced recovery of precious metals (Au, PGE) following nickel sulfide fire assay and tellurium co-precipitation: Applications for analysis of geological samples by inductively coupled plasma-mass spectrometry. *Canadian Journal of Applied Spectroscopy*, 38, 103-108.
- Urban H., Zereini F., Skerstupp B. and Tarkian M. (1995)**
The determination of platinum-group elements (PGE) by nickel sulfide fire-assay: Coexisting PGE-phases in the nickel sulfide button. *Fresenius Journal of Analytical Chemistry*, 352, 537-543.

CAPÍTULO IV

4.1 Considerações finais

Em estudo complementar, publicado por Shibuya et al. (1998), foi avaliada a influência do cobre (Cu) nas determinações de Rh por LA-ICP-MS. Na avaliação foram utilizados botões de NiS preparados com quartzo dopado com pequena quantidade de cobre, no lugar da amostra. A interferência isobárica da espécie $^{63}\text{Cu}^{40}\text{Ar}$, nas condições utilizadas, representa 30% do sinal do ^{103}Rh , que aplicado às amostras UMT-1 e WPR-1, resultou em concentrações de Rh de $8,5 \pm 0,9$ e $13,7 \pm 0,9$, respectivamente.

Os botões de NiS também foram avaliados quanto à homogeneidade da distribuição dos EGP, através de análise randômica de dez pontos da superfície. Os dados obtidos foram estatisticamente tratados utilizando-se o teste-F. A Figura 4.1 mostra os resultados deste estudo de homogeneidade, onde observa-se que, em dois botões da amostra UMT-1, somente o ouro apresenta problemas em relação à homogeneidade. Os EGP são considerados homogêneos, exceção à Pt, cujos resultados são próximos ou pouco superiores ao F-crítico, e foi considerada semi-homogênea sua distribuição no botão de NiS.

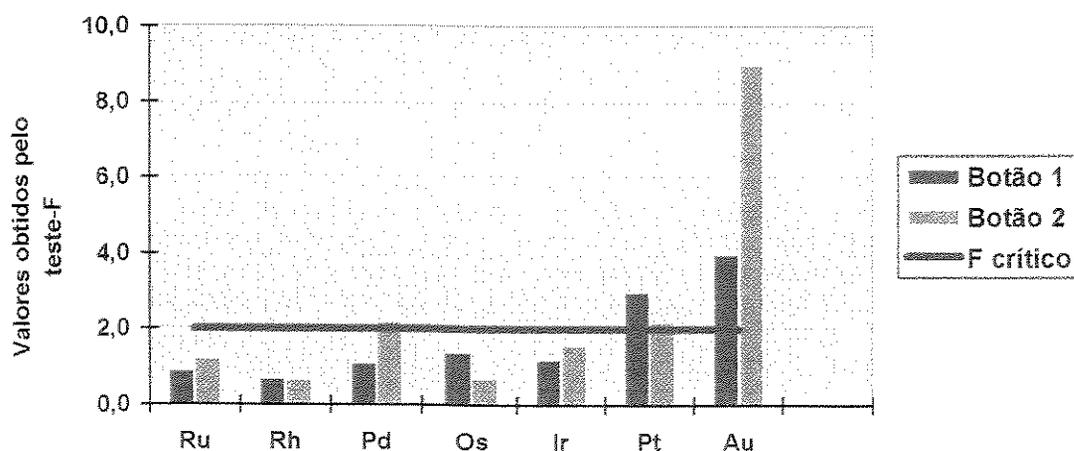


Figura 4.1 Estudo sobre a homogeneidade dos EGP e Au em dois botões da fusão coletora com NiS da amostra UMT-1 (Shibuya et al., 1998).

4.2 Conclusões

O método da fusão coletora com sulfeto de níquel, utilizado neste trabalho, mostrou ser eficaz na extração e pré-concentração de EGP e Au de amostras geológicas, pois os resultados obtidos na análise de amostras de referência, através da técnica de LA-ICP-MS, comparam-se favoravelmente aos valores recomendados.

Os resultados obtidos utilizando a fusão coletora com NiS e INAA como técnica analítica, nas condições utilizadas e para as amostras de referência analisadas, mostraram uma tendência à valores inferiores aos recomendados. Este erro sistemático foi atribuído à perdas durante a fase de dissolução do botão de NiS. Portanto, o método da fusão coletora e análise por INAA, quando empregadas as condições utilizadas neste trabalho, não é recomendado, principalmente para amostras contendo baixas concentrações de EGP (ng g^{-1}).

Os limites de detecção (3s), nas condições utilizadas, ficaram entre $0,2 \text{ ng g}^{-1}$ (Ir) e $2,5 \text{ ng g}^{-1}$ (Pt) para LA-ICP-MS e $0,01 \text{ ng g}^{-1}$ (Ir) e 20 ng g^{-1} (Pd) para INAA. Estes limites podem ser melhorados aumentando a quantidade de amostra utilizada na fusão coletora. Apesar disto, para amostras com baixas concentrações de EGP e Au (sub-ng g^{-1} ou alguns ng g^{-1}) ainda é mais indicado a utilização da análise em solução por ICP-MS após a fusão coletora e coprecipitação dos EGP e Au com telúrio.

A comparação entre as duas técnicas favorece o LA-ICP-MS devido ao menor tempo analítico e à simplicidade de da preparação de amostra.

Durante o desenvolvimento deste trabalho foram observados que, alguns aspectos relacionados com a formação do botão de NiS contendo os EGP ainda não estão esclarecidos. Dentre eles, um dos mais importantes é a possível formação de fases heterogêneas contendo os EGP dentro do botão, cuja existência pode afetar as etapas de dissolução ou a microanálise.

4.3 Referências Bibliográficas

- AMOSSÉ, J.; FISCHER, W.; ALLIBERT, M.; PIBOULE, M. 1986. Méthode de dosage d'ultra-traces de platine, palladium, rhodium et or dans roches silicatées par spectrophotométrie d'absorption atomique électrothermique. *Analisis*, 14: 26-31.
- AMOSSÉ, 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. 1991. Modern analytical methods. In Naldrett, A.J. Apostila do curso: Geologia, economia e prospecção de metais do grupo da platina, Cap 8, p 1-15.
- 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.; MALIK, H. 1992. Instrumental neutron activation analysis of a nickel sulphide fire assay button to determine the platinum-group elements and gold. *Analyst*, 117: 1315-1353.
- AYABE, M.; HIRAO, Y.; KIMURA, K. 1980. Determination of seven noble metals in standard rocks samples by means of thermal neutron activation analysis. *Radioisotopes*, 29:474-478.
- BANBURY, L.M. & BEAMISH, F. E. 1965. *Z. Anal. Chem.*, 211: 178.
- BANBURY, L.M. & BEAMISH, F. E. 1966. *Z. Anal. Chem.*, 218: 263.
- BARNES, S.J.; NALDRETT, A.J.; GORTON, M.P. 1985. The origin of the fractionation of platinum-group elements in terrestrial magmas. *Chem. Geol.*, 53: 303-323.

- BEAMISH, F.E. 1960. *Talanta*, **5**: 1-18.
- BEAMISH, F.E. 1966. The analytical chemistry of the noble metals, Pergamon Press, Oxford, p1.
- BOISVERT, R.; BERGERON, M.; TURCOTTE, J. 1991. Re-examination of the determination of palladium, platinum and rhodium in rocks by nickel sulfide 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 platinumoids in precious metals bearing ores. *Bull. Austral. Mining Develop. Labs (AMDEL)*, **15**:71-87.
- BRÜGMANN, G.E.; NALDRETT, A.J.; ASIF, M.; LIGHTFOOT, P.C.; GORBACHEV, N.S.; FEDORENKO, V.A. 1993. Siderophile and chalcophile metals as tracers of the evolution of the Siberian Trap in the Noril'sk region, Russia. *Geochim. Cosmochim. Acta.*, **57**: 2001-2018.
- CROCKET, J.H.; KEAYS, R.R.; HSIEH, S. 1968. Determination of some precious metals by neutron activation analysis. *J. Radioanal. Chem.*, **1**: 487-507.
- DIAMANTATOS, A. 1977. A new procedure for the recovery of the ruthenium and osmium after lead collection. *Anal. Chim. Acta*, **91**: 281-285.
- ECONOMOU, M. 1983. *Offioliti*, **83**: 339.
- ENZWEILER, J. E POTTS, P.J. 1995. The separation of platinum, palladium and gold from silicate rocks by the anion exchange separation of chloro complexes after a sodium peroxide fusion: an investigation of low recoveries. *Talanta*, **42**: 1411-1418.

- ENZWEILER, J.; POTTS, P.J.; JARVIS, K.E. 1995. Determination of platinum, palladium, ruthenium and iridium in geological samples by isotope dilution inductively coupled plasma-mass spectrometry using a sodium peroxide fusion and tellurium coprecipitation. *Analyst*, **120**: 1391-1996.
- FAYE, G.H. & MCLOUGHNEY, P.E. 1972. The tin collection scheme for the determination of platinum group metals, gold and silver. *Talanta*, **19**: 269-284.
- FRYER, B. J. & GREENOUGH, J. D. 1992. *Can. J. Earth Sci.*, **29**: 2329-2338.
- FRIMPONG, A.; FRYER, B.J.; LONGERICH, H.P.; CHEN, Z.; JACKSON, S.E. 1995. Recovery of precious metals using nickel sulphide fire assay collection: problems at nanogram per gram concentrations. *Analyst*, **120**: 1675-1680.
- FRYER, B.J.; JACKSON, S.E.; LONGERICH, H.P. 1995. the design, operation and role of the laser ablation microprobe coupled with an inductively coupled plasma-mass spectrometer (LAM-ICP-MS) in the earth sciences. *Can. Mineral.*, **33**: 303-312.
- FURUTA, N. 1991. Fundamental studies of laser ablation for the introduction of powdered solid samples into an inductively coupled plasma. *Appl. Spectrosc.* **45**:1372-1376.
- GENNADY, M.K. & SAPOZHNIKOV, D.Y. 1995. Neutron activation determination of noble metals in samples of terrestrial and cosmic origin using microfire assay concentration. *Analyst*, **120**: 1461-1464.
- GOLDSCHMIDT, V.M. 1954. *Geochemistry*. London, Oxford University Press, 730p.
- GOWING, C.J.B. & POTTS, P.J. 1991. Evaluation of a rapid technique for the determination of precious metals in geological samples based on selective aqua regia leach. *Analyst*, **116**:773-779.

- HAFFTY, L.; RILEY, L.B.; GOSS, W.D. 1977. A manual on fire assaying and determination of the noble metals in geological materials. *U.S. Geol. Survey Bull*, 1445.
- 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.
- JARVIS, K. E.; WILLIAMS, J.G. 1989. The analysis of the geological samples by slurry nebulisation inductively coupled plasma-mass spectrometry (ICP-MS). *Chem. Geol.* **77**: 53-63.
- JARVIS, K.E.; GRAY, A.L.; HOUK, H.S. 1992. Handbook of ICP-MS, Chapman and Hall, N.Y., pp 125-144.
- JARVIS, K. E.; WILLIAMS, J.G.; PARRY, S.J.; BERTALAN, E. 1995. Quantitative determination of the platinum-group elements and gold using NiS fire assay with laser ablation-inductively coupled plasma-mass spectrometry (LA-ICP-MS). *Chem. Geol.*, **124**: 37-46.
- JARVIS, I.; TOTLAND, M.M.; JARVIS, K.E. 1997. Determination of platinum-group elements in geological materials by ICP-MS using microwave digestion, alkali fusion and cation-exchange chromatography. *Chem. Geol.*, **143**: 27-42.

- 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.
- KOSTER, G. & SCHUMUCKLER, G. 1967. Separation of noble metals from base metals by means of a new chelating resin. *Anal. Chim. Acta*, **173**:77-87.
- LONGERICH, H.P.; JENNER, G.A.; FRYER, B.J.; JACKSON, S.E. 1990. Inductively coupled plasma-mass spectrometric analysis of geological samples: A critical evaluation based on case studies. *Chem. Geol.*, **83**: 105-118.
- LI, X. & TONG, C. 1995. Determination of all-platinum group elements in six new Chinese PGE geochemical standard reference samples using neutron activation analysis after a nickel sulphide fire assay concentration. *Geostand. Newsl.*, **14**:25-26.
- 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.
- NADKARNI, R. A. E MORRISON, G. H. 1977. Neutron activation determination of noble metals using a selective group separation scheme. *J. Radioanal. Chem.*, **38**: 435-449.
- NALDRETT, A.J. 1989. Magmatic sulphide deposits. New York, Oxford University press, 186p.
- PAUKERT, T. E RUBESKA, I. 1993. Effects of fusion charge composition on the determination of platinum group elements using collection into a minimized nickel sulfide button. *Anal. Chim. Acta*, **278**: 125-136.

- PARRY, S.J. 1980. Simultaneous determination of the noble metals in geological material by radiochemical neutron activation analysis. *Analyst*, **105**: 1157-1162.
- PARRY, S.J. 1994. The fire assay preconcentration of the platinum group elements for the neutron activation analysis of geological material. *J. Anal. Chem.*, **49**(1):59-62.
- 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.
- PERRY, B.J.; SPELLER, D.V.; BAREFOOT, R.R.; VAN LON, J.C. 1995. Detection of noble metal depletion in layered mafic intrusions: a potential aid to exploration for platinum-group elements deposits. *Chem. Geol.*, **124**: 47-53.
- POTTS, P. J 1992. A Handbook of Silicate Rock Analysis. 2 ed. London, Blackie, Glasgow. 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.
- POTTS, P.J. 1993. Laboratory methods of analysis. In: Analysis of geological materials, Cris Riddle, Toronto, Ca, 463p.
- REDDI, G.S., RAO, C.R.M.; RAO, T.A.S.; LAKSHIMI, S.V.; PRABHU, R.K.; MAHALIGAM, T.R. 1994. Nickel sulphide fire assay – ICP-MS 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, 15pp.
- SHEPARD, O.C. e DIETRICH, W.F. 1940. Fire assaying. *Met-Chem Reserch inc.*, 279p.
- SHIBUYA, E. K; SARKIS, J. E. S.; ENZWEILER, J.; JORGE, A. P. S.; FIGUEIREDO, A. M. G. 1998. Determination of platinum group elements and gold in geological materials using an ultraviolet laser ablation high-resolution inductively coupled plasma mass spectrometric technique. *J. Anal. At. Spectrom.*, 13: 941-944.
- 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 sulfide mini-bead technique. *Proc. Japan Acad.*, 73(B):13-18.
- STOCKMAN, H. W. 1983. Neutron activation determination of noble metals in rocks: a rapid radiochemical separation based on tellurium coprecipitation. *J. Radioanal. Chem.*, 78(2):307-317.
- 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. Spectrom.* 38(4):103-108.
- TERASHIMA, S. 1991. Determination of platinum and palladium in sixty-eight geochemical reference samples by flameless atomic absorption spectrometry. *Geostand. News.*, 15(1): 125-128.

TOTLAND, M.; JARVIS, I.; JARVIS, K.E. 1993. Determination of the platinum-group elements and gold in solid samples by slurry nebulisation ICP-MS. *Chem. Geol.*, 104: 175-188.

URBAN, H.; ZEREINI, F.; SKERSTUPP, B.; TARKIAN, M. 1995. The determination of platinum-group elements (PGE) by nickel sulfide fire-assay: Coexisting PGE-phases in the nickel sulfide button. *Fresenius J. Anal. Chem.*, 352:537-543.

WILLIAMSON, J.E. e SAVAGE, J.A. 1965. The determination of osmiridium in Witwatersrand ores. *J. S. Afr. Inst. Min. Metall.*, 65: 343-356.

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.