

DESENVOLVIMENTO DE UM *SOFTWARE* PARA REDUÇÃO DE DADOS EMITIDOS PELO LA-ICP-MS DE AMOSTRAS GEOLÓGICAS HOMOGÊNEAS E INCLUSÕES

Gabriel Augusto Gouvêa de Aká

Bolsista Capacitação Institucional, Físico, FTESM.

Manuel Castro Carneiro

Orientador, Químico, D. Sc.

Resumo

O tratamento de dados, também conhecido como “redução de dados”, realizado por programas de código aberto e disponíveis para *downloads* em diversos *sites*, nem sempre atende às necessidades dos usuários. O presente trabalho descreve o desenvolvimento de um programa que realiza o tratamento de dados obtidos em uma análise por LA-ICP-MS para a determinação quantitativa de elementos. Apresenta como vantagem a seleção de tempos menores para o tratamento de dados para a análise de amostras heterogêneas e/ou contendo inclusões fluidas. Além disso, apresenta menor custo que um programa comercialmente disponível como o “Glitter”.

1. Introdução

A maioria das técnicas analíticas envolve pré-tratamentos das amostras sólidas que incluem dissolução em soluções ácidas ou fusão. As principais desvantagens da dissolução das amostras sólidas são o consumo de uma parte da amostra original, exposição do analista a produtos químicos perigosos e contaminação ou perda do(s) analito(s). A fim de evitar esses problemas, técnicas alternativas que dispensam solubilização das amostras sólidas têm sido propostas.

A técnica de Ablação a Laser associada a um Espectrômetro de Massa com Plasma Indutivamente Acoplado (LA-ICP-MS) combina a alta resolução espacial do laser com a alta sensibilidade, o baixo limite de detecção e a capacidade multielementar do ICP-MS. Essa técnica apresenta como principal vantagem a rapidez na determinação quantitativa de traços de mais de 70 elementos em amostras sólidas, sem prévia solubilização.

A técnica de LA-ICP-MS consiste em se aplicar um feixe de laser de alta potência pulsado sobre a amostra. Átomos, moléculas e fragmentos do alvo são então, “arrancados” e transportados até a fonte de plasma, onde ocorre a ionização. Em seguida, os íons são separados em função da razão massa / carga, emitindo um sinal em função do tempo (contagem por segundo - cps).

O cálculo das concentrações dos elementos determinados por LA-ICP-MS é realizado por *softwares* designados para a redução de dados dos sinais transientes emitidos pelo equipamento. A maioria dos *softwares* utilizados consideram duas janelas de tempo de varredura do laser na amostra e a concentração de um elemento selecionado como padrão interno. A primeira janela de tempo, obtida com o laser desligado, é referente ao sinal

de *background* enquanto que a outra é referente ao sinal do analito. O programa ideal deve analisar quantitativamente amostras homogêneas como também aquelas heterogêneas que contêm inclusões minerais fluidas ou fundidas em um hospedeiro mineral ou em vidro. Para que a análise quantitativa de uma amostra heterogênea seja confiável, o sinal transiente gerado exige um processo de redução de dados dedicado para a separação dos sinais provenientes de inclusões e dos minerais da amostra. Sendo assim, a determinação direta de elementos-traço em amostras sólidas ainda é um grande desafio para os analistas.

A maioria dos programas comerciais utilizados para a redução de dados gerados por LA-ICP-MS utiliza a linguagem Visual Basic Applications e Matlab. Os programas encontrados para o cálculo das concentrações ponto a ponto, ao longo da varredura do laser na amostra foram os seguintes: *Imagena*, baseado em C++ e rotinas do Matlab; *LamTool*, baseado em Visual Basic MS Excel e *Sills*, baseado em Matlab. Um programa comercial denominado "Glitter" tem sido muito utilizado para a redução de dados gerados por LA-ICP-MS. Entretanto, apresenta as seguintes desvantagens: alto custo e é utilizado somente para a análise de amostras homogêneas, pois não permite a seleção de várias janelas de tempo (ponto a ponto) para a integração das medidas do sinal analítico.

2. Objetivos

Desenvolver um programa em *Visual Basic* para a redução dos dados gerados pelo LA-ICP-MS, para a determinação quantitativa de elementos em amostras geológicas homogêneas e heterogêneas contendo inclusões fluidas e/ou fundidas. Os resultados obtidos pela utilização dos programas SciDavis baseado em linguagem Python e Glitter foram comparados com aqueles obtidos com o programa proposto.

3. Material e Métodos

3.1. Equipamento, material e amostra

Foi utilizado um Laser NWR213 da NewWave ESI, para a ablação, acoplado ao ICP-MS 7700x da Agilent Technologies. Os programas MassHunter, NWR-ESI e Glitter estavam instalados no sistema LA-ICP-MS. Uma lâmina de calcário depositada sobre uma lâmina de vidro, foi analisada. Um material de referência certificado (MRC) de vidro -NIST612 foi utilizado como padrão externo. Hélio foi utilizado como gás de arraste do aerossol, formado na célula de ablação, para o interior do plasma do ICP-MS. Argônio foi usado como gás de *make up*.

3.2. Método de cálculo

A equação de Longerich *et al.* (1996) foi utilizada para calcular a concentração dos elementos. A expressão permite calcular a concentração de cada analito (*AM*) presente na amostra em relação à concentração e

intensidade do sinal de um padrão externo (MRC) e também em relação à concentração e intensidade do sinal de um padrão interno, que foi previamente determinado por espectroscopia de fluorescência de raios-X (FRX).

$$C_{ANSAM} = C_{ANCAL} \frac{R_{ANSAM}}{R_{ANCAL}} \left(\frac{C_{ISSAM}}{R_{ISSAM}} \frac{R_{ISCAL}}{C_{ISCAL}} \right) \quad (1)$$

Onde:

R_{ANCAL} ⇒ é a intensidade do sinal do analito no MRC;

R_{ANSAM} ⇒ é a intensidade do sinal do analito na amostra;

R_{ISCAL} ⇒ é a intensidade do sinal do padrão interno no MRC;

R_{ISSAM} ⇒ é a intensidade do sinal do padrão interno na amostra;

C_{ANCAL} ⇒ é a concentração do analito no MRC;

C_{ISCAL} ⇒ é a concentração do padrão interno no MRC;

C_{ISSAM} ⇒ é a concentração do padrão interno na amostra.

3.3. Programa proposto (TSIN)

Os arquivos de dados gerados pelo LA-ICP-MS foram inseridos na raiz do programa proposto, denominado TSIN. Uma biblioteca contendo as concentrações certificadas dos elementos de vários MRC foi inserida no programa proposto, possibilitando a seleção de um desses materiais. O programa foi desenvolvido de modo que possam ser selecionados os tempos de varredura do LA-ICP-MS para medidas dos sinais de background e do analito e o padrão interno.

4. . Resultados e Discussão

4.1. Aquisição de dados

Os dados tratados pelo programa TSIN foram obtidos de uma análise de amostra de calcário da camada do Pré-sal (fornecida pela Petrobras), gerados no LA-ICP-MS em fomato .csv .xlsx pelo MassHunter.

4.2. Análise dos resultados

A Tabela 1 apresenta as concentrações de vários elementos determinados em uma lâmina de calcário, depositada sobre uma lâmina de vidro, por LA-ICP-MS. Três regiões diferentes da amostra (A, B e C) foram analisadas. O tempo de varredura do laser para cada região foi de 130 s. Os elementos determinados foram: Mg, Al, Si, P, K, Ca, Ti, V, Cr, Mn, ^{56}Fe , ^{57}Fe , Ni, Cu, Zn, Sr, Zr, Cd, Sn, Sb, Ba, Th, U. Os dados gerados pelo LA-ICP-MS foram tratados por três programas: (i) um programa comercial Glitter; (ii) um programa livre SciDavis e (iii) o programa proposto TSIN.

A Figura 1 apresenta a variação do sinal medido em cps (contagens por segundo) versus tempo de varredura do laser sobre a região B da amostra. É possível observar que o aumento do sinal de Si é acompanhado por um aumento significativo no sinal de Al a partir do tempo de 73 s, assim como de alguns outros elementos (Zn, Sn e Sb). Este comportamento indica possível presença de um aluminossilicato.

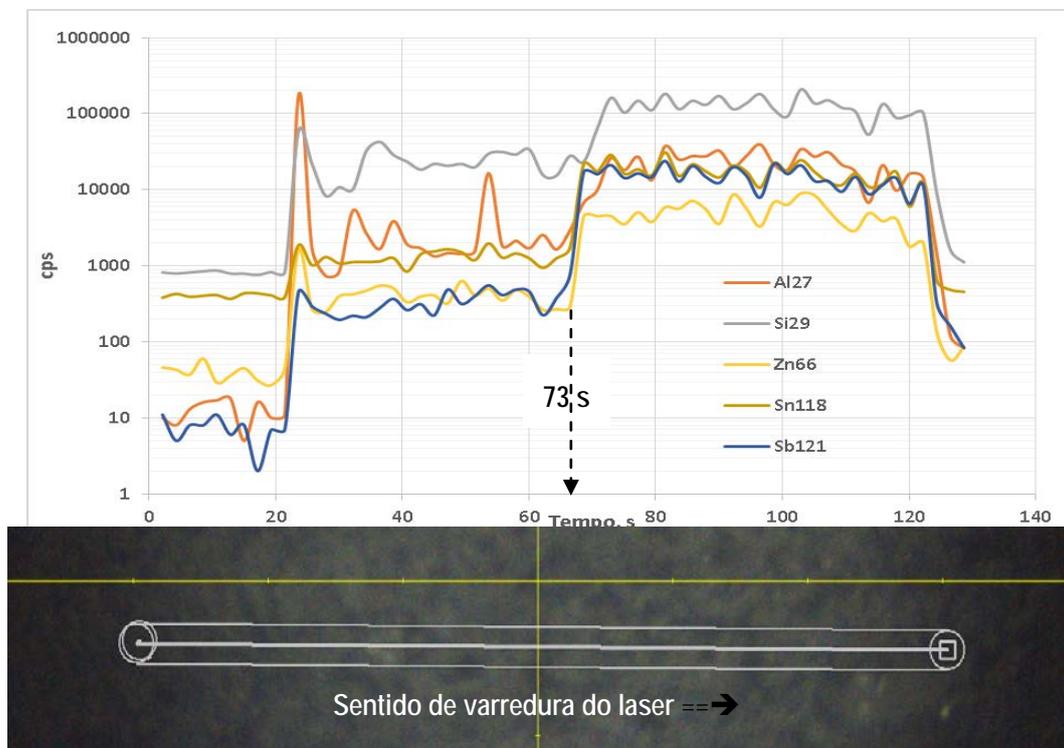


Figura 1. Variação do sinal (contagens por segundo) de alguns elementos sobre a região B durante o tempo de varredura do laser.

Tabela 1. Concentrações (ppm) de elementos em uma amostra de calcário determinada por LA-ICP-MS utilizando diferentes programas para o tratamento de dados

Elemento	Região A			Região B			Região B		
	Valores			Valores			Valores		
	SciDavis	Gliter	TSIN	SciDavis	Gliter	TSIN	SciDavis	Gliter	TSIN
Mg	1383	1416	1340	3560	5457	3268	2867	2295	2961
Al	6	6	6	96	111	96	7	7	8
Si	3183	2680	3808	17718	24281	15497	489	404	492
P	5	5	5	44	61	37	170	181	171
K	14	9	9	29	44	30	37	29	38
Ca	200000	211551	200000	200000	308036	200000	200000	157234	200000
Ti	0	0	0	9	14	9	0	1	1
V	0	0	0	0	0	0	1	1	1
Cr	0	0	0	0	0	0	1	0	0
Mn	1	1	1	7	12	8	365	300	361
Fe56	11	12	12	694	100	64	197	22	25
Fe57	175	120	114	144	198	132	132	95	123
Ni	0	0	0	0	1	0	0	0	0
Cu	0	0	0	2	4	2	0	0	0
Zn	3	0	0	5	6	3	1	0	1
Sr	411	442	416	703	914	632	1025	728	945
Zr	0	0	0	1	2	1	0	0	0
Cd	0	0	0	0	0	0	0	0	0
Sn	0	0	0	7	7	4	0	0	0
Sb	0	0	0	10	12	7	0	0	0
Ba	2	3	3	7	8	6	144	118	150
Th	0	0	0	0	0	0	0	0	0
U	0	0	0	0	0	0	0	0	0

Apesar da amostra não ser homogênea, os resultados encontrados com o TSIN concordaram em $93\% \pm 26\%$ com os valores encontrados utilizando o Glitter para o cálculo das concentrações nas três diferentes regiões. A comparação entre o SciDavis e o Glitter revelou uma variação muito maior entre os resultados ($123 \pm 272\%$)

Os gráficos gerados pelo TSIN, utilizando a linguagem de programação em Python, encontram-se em fase de desenvolvimento, visto que os gráficos gerados em Visual Basic não apresentaram imagens satisfatórias. Outras funcionalidades também serão adicionadas ao TSIN, como o cálculo do desvio padrão e correção do desvio do sinal devido a flutuações no sinal do laser ao longo da varredura.

5. Conclusão

O TSIN, programado em linguagem *Visual Basic*, poderá substituir o programa comercial Glitter para a determinação das concentrações de elementos em amostras sólidas homogêneas e não homogêneas. Apresenta como vantagem a seleção de tempos menores para o tratamento de dados e menor custo que um programa comercialmente disponível como o "Glitter".

6. Agradecimentos

Agradeço ao Programa Institucional de Bolsa de PCI /CNPq, por conceder a bolsa, ao meu orientador Manuel Castro Carneiro e a Dra Maria Inês Couto Monteiro, aos que trabalham no Centro de Tecnologia Mineral – CETEM, e a todos àqueles que ajudaram na execução deste trabalho.

7. Referências Bibliográficas

LONGERICH, HP, JACKSON, SE & GUNTHER, D *Laser Ablation-Inductively Coupled Plasma-Mass Spectrometric transiente signal data acquisition and analyte concentration calculation* *J Analyt Atom Spectrom*, 7, 251-254, 1996

SYLVESTER, Paul *Laser Ablation ICP-MS in the Earth Sciences: Current Practices and Outstanding Issues* Vancouver, BC, 2008