

ABLAÇÃO A LASER ACOPLADO AO ICP-MS PARA CARACTERIZAÇÃO QUÍMICA DE ROCHAS: ESTUDO PRELIMINAR

Lucas Barros Maia

Aluno de Graduação em Química 7º período, UFRJ
Período PIBIC/CETEM: julho de 2011 a julho de 2012
lbmaia@cetem.gov.br

Manuel Castro Carneiro

Orientador, Químico, D.Sc.
mcarneiro@cetem.gov.br

Fabiano Richard Leite Faulstich

Coorientador, Geólogo, M.Sc.
ffaulstich@cetem.gov.br

1. INTRODUÇÃO

A técnica analítica de Ablação a laser associada com um espectrômetro de massas com plasma indutivamente acoplado (LA-ICP-MS) é um ramo da geoquímica analítica que está em rápida expansão e tem permitido o desenvolvimento de diversos métodos micro analíticos aplicados a materiais geológicos. Um feixe de laser de alta potência pulsado é focalizado sobre a amostra convertendo um volume finito da amostra sólida em vapor, o qual é transportado para um sistema de medição, tal como ICP-MS. Comparado com técnicas de dissolução convencionais, a ablação a laser tem muitas vantagens. A maioria das técnicas analíticas envolve a remoção de uma porção da amostra sólida, dissolução em soluções ácidas, aumentando a exposição a produtos químicos perigosos, contaminantes ou perda de componentes. No caso da LA, qualquer amostra sólida pode ser vaporizada (RUSSO *et al.*, 2002; ULRICH *et al.*, 2009). Neste trabalho foi utilizada a técnica de ablação a laser para caracterização química de um cristal de esfalerita montado em uma lâmina delgada polida (FAULSTICH, 2005).

2. OBJETIVOS

Aprender e aplicar a técnica analítica de ablação a laser acoplada à espectrometria de massas no recém-instalado LA-ICP-MS da COAM e apresentar os resultados preliminares de uma aplicação em amostras geológicas, tendo como base um perfil químico de um cristal de esfalerita.

3. METODOLOGIA

Foi utilizada uma fonte de laser NewWave 213 nm Nd: YAG acoplado a um espectrômetro de massas com plasma indutivamente acoplado Agilent 7700 usando He como gás carreador na célula de ablação. A otimização do plasma e a formação de óxidos foi monitorada usando o sinal do material de referência certificado NIST 612. A determinação dos componentes majoritários nas amostras analisadas foi realizada utilizando um espectrômetro de fluorescência de raio-X EDS Epsilon da PanAnalytical assim como resultados prévios obtidos através de

microsonda eletrônica de varredura. As condições operacionais do LA-ICP-MS são descritas na Tabela 1.

O princípio básico da aquisição do perfil de distribuição dos elementos consistiu em disparar o laser ao longo de uma linha ortogonal em relação ao plano da lâmina de um cristal de esfalerita, conforme indicado nas figuras 1 e 2.

Para a aquisição foram selecionados um determinado número de elementos (e seus respectivos isótopos) de modo a não saturar o detector e otimizar as análises, deixando de analisar elementos conhecidamente ausentes ou fora da calibração do padrão.



Fig.1 – Imagem mostrando a trajetória do laser paralela à linha pontilhada sobre o cristal de esfalerita.

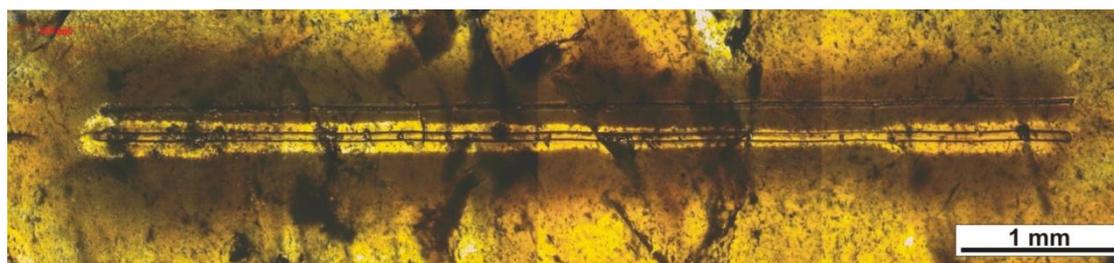


Fig. 2 – Fotomicrografia em luz transmitida mostrando em detalhe a linha vaporizada da esfalerita. É possível observar as diferentes tonalidades de amarelo mostrando uma zonação química da amostra, assim como a região “queimada” pelo laser.

Tabela 1. Condições operacionais do LA-ICPMS

Potência do Plasma (W)	1200
Fluxo do Ar do nebulizador ($L \cdot \text{min}^{-1}$)	0,9
Fluxo do Ar do gás auxiliar ($L \cdot \text{min}^{-1}$)	0
Fluxo do Ar da refrigeração ($L \cdot \text{min}^{-1}$)	12
Fluxo do He do gás carreador ($L \cdot \text{min}^{-1}$)	0,8
ThO^+/Th^+ (%)	<2
Taxa de repetição do laser (Hz)	10
Taxa de varredura do laser ($\mu\text{m} \cdot \text{s}^{-1}$)	20
Densidade de energia ($\text{J} \cdot \text{cm}^{-2}$)	3
Dwelltime (ms)	10
Diâmetro do spot (μm)	50

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os principais resultados, em contagens por segundo (CPS) em função do tempo de varredura do feixe de laser, são apresentados nas Figuras 3 e 4. É possível observar que, para os elementos que substituem o Fe na estrutura cristalina da esfalerita, principalmente Ni e Mn (Fig. 3), há uma relativa constância do sinal ao longo da trajetória do laser, indicando que a distribuição desses elementos é homogênea no intervalo analisado. As pequenas variações de sinal são resultado de flutuações do pulso do laser. Por outro lado, para os elementos que podem substituir o S, como As e Se (Fig. 4), a variação de sinal parece estar associada a uma distribuição heterogênea desses elementos na rede cristalina. Apesar da baixa contagem, observa-se uma ligeira tendência a uma competição entre esses dois elementos, dado por uma alternância de sinal.

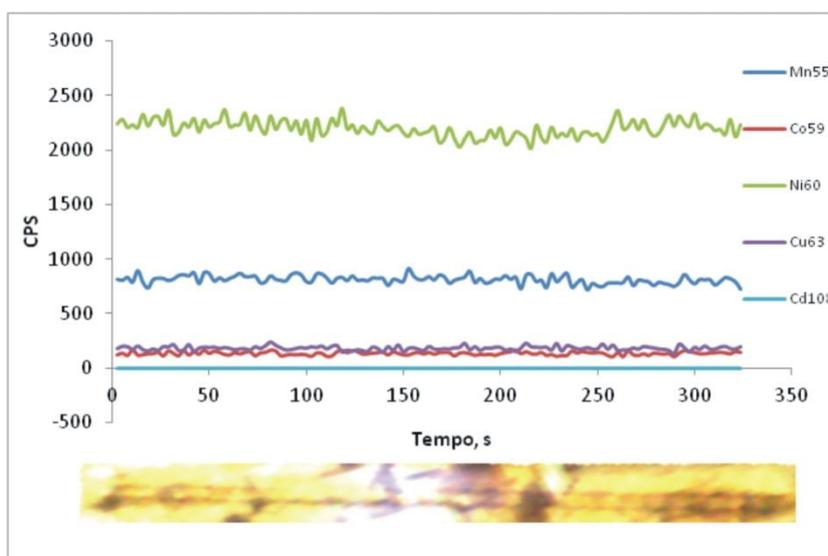


Figura 3- Distribuição dos elementos que preferencialmente substituem o Zn (Fe) na estrutura cristalina da esfalerita.

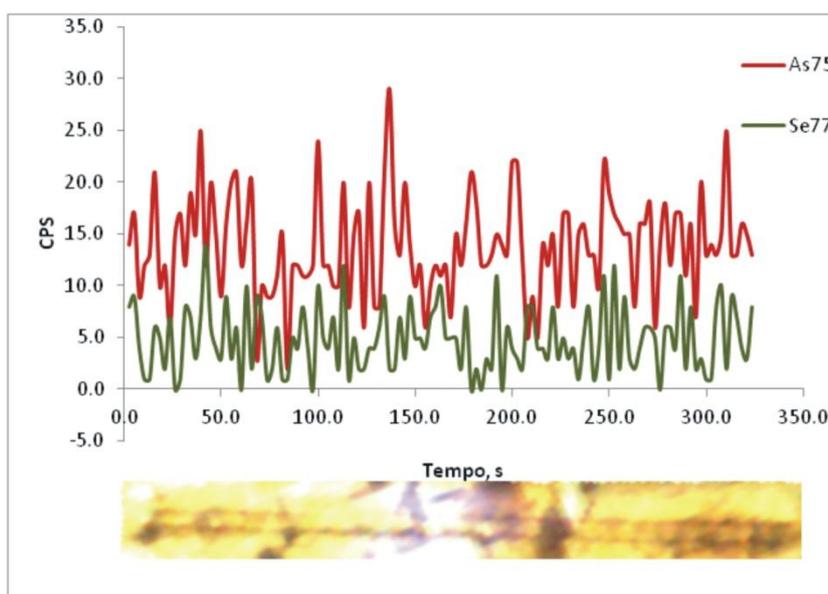


Figura 4- Distribuição do As e Se no perfil analisado.

Este trabalho é parte preliminar de um estudo que terá continuidade. Os próximos passos incluem a quantificação dos elementos através da escolha de elementos adequados para padronização interna. Além disso, diversos parâmetros devem ser otimizados, tais como tempo de eliminação (wash-out), tempo de laser ligado (tempo de análise) e desligado (medida do ruído de fundo), velocidade de varredura e taxa de repetição do laser. A escolha de isótopos em função das possíveis interferências e concentração também deve ser estudada.

5 AGRADECIMENTOS

Agradeço ao meu orientador Manuel Castro Carneiro e ao pesquisador Fabiano Richard Leite Faulstich por toda paciência e dedicação empregadas nesse trabalho, a equipe da COAM por toda colaboração oferecida de braços abertos, a todo o CETEM que ano após ano se consolida como minha segunda casa e ao CNPQ pelo incentivo financeiro.

6 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

FAULSTICH, F.R.L.. **Dolomitização e sulfetos (Zn) dos carbonatos neoproterozóicos da Formação Araras**, 60p. MT. Universidade de Brasília, Dissertação de Mestrado, 2005

RUSSO, R. E. ; MAO, X. ; LIU, H. ; GONZALEZ, J. ; MAO, S. S. Laser ablation in analytical chemistry – a review. **Talanta**, v57, p.425-451, 2002.

ULRICH, T. ; KAMBER, B. S. ; JUGO, P. J. TINKHAM, D. K. Imaging element-distribution patterns in minerals by laser ablation – Inductively coupled plasma – mass spectrometry, **The Canadian Mineralogist**, v47, p.1001-1012, 2009.