

## 2. Revisão bibliográfica

### 2.1. Aplicações de LA-ICPMS em amostras de interesse geológico

O uso de ablação a laser (LA) em Química Analítica tem crescido substancialmente nos últimos anos. Apesar de todas as aplicações estudadas até hoje, os mecanismos exatos da ablação a laser (efeitos térmicos *versus* efeitos mecânicos, mecanismos de formação de partículas, etc.) não são completamente compreendidos.

Uma das mais importantes aplicações da ablação a laser (LA) tem sido o uso como método de introdução de amostras sólidas para ICPMS e ICP OES. Nesse caso, a principal vantagem da LA sobre o método convencional de introdução de amostras através da nebulização de soluções aquosas, é que esta última requer que a amostra sólida seja completamente dissolvida o que toma grande parte do tempo de análise e requer experiência do analista, especialmente para análises de materiais como rochas resistentes à dissolução com os ácidos mais utilizados (ácido nítrico, ácido clorídrico, ácido fluorídrico, ácido perclórico, ou misturas deles). Na técnica de ICPMS, os ácidos minerais mais utilizados causam interferências espectrais (poliatômicas) em maior ou menor escala, o que representa outra desvantagem do procedimento de “decomposição ácida” da amostra (p.ex. Bogaerts et al., 2003).

Arroyo et al. (2008) utilizaram LA-ICPMS para análises de solos e sedimentos. Foram quantificados 16 elementos (Be, Si, Ca, V, Cr, Fe, Ni, Cu, Zn, As, Ag, Cd, Sn, Sb, Tl, Pb) nas amostras homogeneizadas em moinho e no material de referência certificado (NIST 2710), prensados na forma de pastilhas. O método proposto foi otimizado e validado e os limites de detecção obtidos foram da ordem de  $0,01 \text{ mg kg}^{-1}$  para muitos elementos.

Nehring et al. (2008) utilizaram fusão em condições controladas ( $1600\text{--}1800^\circ\text{C}$  e 20-30s) e fundente de óxido de magnésio (MgO) de alta pureza para materiais (rochas) de referência certificados (AGV-2, GSP-2 e JG-1a) com diferentes concentrações de sílica (de 45 a 80% em massa de  $\text{SiO}_2$ ) na investigação de 28 elementos (Rb, Sr, Cs, Ba, Ti, Zr, Hf, Nb, Ta, Sc, V, Cr, Ni, Pb, Th, U, e ETRs) com concentrações entre 0,24 (Lu) a 6300 (Ti)  $\text{mg kg}^{-1}$ . Os resultados obtidos foram em geral exatos e precisos, mas houve problemas com perda de elementos voláteis como Pb e Cs. Também foram relatados problemas

devido à fusão incompleta de Zr e Hf nas condições testadas e valores superestimados de Sc, relacionados à possível interferência espectral em ICPMS da matriz de silício ( $\text{Si}^{28}\text{O}^{17}$  e  $\text{Si}^{29}\text{O}^{16}$ ) sobre a massa 45 do Sc.

Brätz & Klemm (2002) determinaram elementos terras raras (ETR) em amostras geológicas fundidas com mistura de tetraborato e metaborato de lítio (2:1) para a determinação dos elementos majoritários por FRX, sem qualquer preparo adicional. A calibração foi efetuada com o material de referência certificado NIST 612 e o isótopo 29 do elemento Si foi utilizado como padrão interno. Foram utilizadas amostras de referência certificadas (BE-N, MRG-1 e MAG-1), onde os 14 elementos pesquisados apresentaram concentrações entre 0,11 (Tm) a 152 (Ce)  $\text{mg kg}^{-1}$  e os resultados encontrados distanciaram-se relativamente dos valores de referência entre 1,7% a 11,6%.

Becker et al. (1999) utilizaram a técnica de LA-ICPMS para determinação multielementar de traços e ultra-traços em amostras preparadas por fusão com uma mistura de boratos de lítio (90%  $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ , 10%  $\text{LiBO}_2$ ) em um forno mufla a 1050°C. Foram utilizados dois materiais de referência certificados (BCR-2G e BM) para testar o método, ficando a exatidão relativa entre 80 a 95%. Os resultados para várias outras amostras geológicas analisadas por LA-ICPMS concordaram com os obtidos por outros métodos tradicionais.

Eggins et al. (1998) estudaram a composição (elementos majoritários e minoritários) de peridotitos e de seus componentes minerais utilizando a metodologia tradicional de solubilizar a amostra e determinar os elementos por SN-ICPMS e, em paralelo, pelas técnicas de LA-ICPMS e FRX. Foram determinados 26 elementos (Li, Sc, Ti, V, Ga, Rb, Sr, Y, Zr, Nb, Ba, La, Ce, Nd, Sm, Eu, Gd, Dy, Er, Yb, Lu, Hf, Ta, Pb, Th, U) e a partição deles entre os componentes minerais dos peridotitos. As concentrações totais desses elementos nas rochas estudadas estavam na faixa entre 0,004 (U) e 671 (Ti)  $\text{mg kg}^{-1}$ . Os resultados obtidos por LA-ICPMS e SN ICPMS concordaram para os minerais ortopiroxênio e clinopiroxênio, mas para olivina e espinélio (*spinel*) foram razoáveis apenas para as terras raras mais pesadas, sendo relativamente inexatos para os demais elementos devido à dificuldade de se separar os minerais para o preparo das soluções na determinação por SN ICPMS. Segundo os autores, esses resultados mostram a vantagem da amostragem sólida utilizando laser *in situ* para essa aplicação.

Pereira et al. (2001) determinaram elementos minoritários e elementos traço em amostras de obsidianas e em artefatos arqueológicos. Foram preparados padrões de obsidiana sintéticos (SOS) a partir de co-precipitação de elementos traço em alumina e carbonato de cálcio, sendo obtidas boas curvas analíticas ( $R^2 > 0,995$ ), repetitividades entre 5 e 10% e exatidão adequada, comprovada pela boa concordância entre os resultados obtidos entre LA-ICPMS e SN ICPMS. Foram determinados 45 elementos traço (Be, Mg, Ti, V, Cr, Mn, Co, Ni, Zn, Ga, Sr, Y, Zr, Nb, Ag, Cd, Sb, Te, Ba, La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu, Hf, Ta, Tl, Pb, Bi, Th e U) com concentrações entre 0,23 (Tl) e 328 (Mg) mg kg<sup>-1</sup> e cinco majoritários (Al, Ca, Na, K e Si), com concentrações dos respectivos óxidos entre 2,10 % (CaO) e 73,35 % (SiO<sub>2</sub>). Uma amostra de obsidiana natural do México foi utilizada para avaliar o desempenho da técnica, obtendo-se boa concordância entre os resultados de LA-ICPMS e SN ICPMS. Também foi testada a calibração semiquantitativa (TotalQuant®) com uso de um padrão SOS da curva de calibração para determinação dos fatores de resposta do equipamento (intensidade por concentração de elemento). Os dados obtidos mostraram boa concordância entre os resultados do modo semiquantitativo e do quantitativo.

Wayne et al. (2006) determinaram elementos majoritários e minoritários em verniz do deserto (*desert varnish* ou *rock varnish*). Foram utilizadas seis amostras de referência certificadas (vidros: ATHO-G, GOR-132-G, StHs6-80-G e NIST SRM-610, -612, e -614) para se estabelecer uma curva de calibração para 29 elementos (Be, Si, K, Sc, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Ga, As, Zr, Nb, Mo, Ag, Sn, Sb, Cs, Ba, W, Au, Tl, Pb, Th, U). Essas curvas, para cada elemento, obtiveram boa linearidade ( $R^2 \geq 0,993$ ). Os dados indicaram, entretanto, que a técnica proporcionava apenas resposta analítica semiquantitativa, uma vez que componentes da rocha-substrato foram detectados na maioria dos resultados, sugerindo que havia co-ablação durante a análise.

Yongsheng et al. (2008) quantificaram elementos majoritários e minoritários em silicatos minerais anidros e em espinélio (*spinel*) sem o uso de padrão interno. A calibração externa foi feita com materiais de referência USGS BCR-2G, BHVO-2G e BIR-1G e os valores obtidos para a amostra foram normalizados a partir da aplicação de um fator de correção (*ablation yield correction factor* – AYCF) calculado, considerando-se a soma dos óxidos metálicos dos elementos majoritários em 100%, e pela comparação entre o sinal

obtido na amostra para um dado elemento (com concentração a ser quantificada) e o sinal obtido para esse mesmo elemento no material de referência utilizado (com concentração conhecida). Foram quantificados 10 elementos para a totalização dos óxidos (Si, Ti, Al, Fe, Mn, Mg, Ca, Na, K e P), com concentrações em óxido entre  $100 \text{ mg kg}^{-1}$  ( $\text{K}_2\text{O}$ ) a  $75,6 \%$  ( $\text{SiO}_2$ ). Outros 41 elementos foram quantificados (Li, Be, B, Sc, V, Cr, Co, Ni, Cu, Zn, Ga, Rb, Sr, Y, Zr, Nb, Mo, In, Sn, Cs, Ba, La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu, Hf, Ta, W, Pb, Th, U) com concentrações entre  $0,068 \text{ mg kg}^{-1}$  (In) a  $2272 \text{ mg kg}^{-1}$  (Cr). Utilizando esta estratégia de calibração e quantificação, os resultados obtidos mostraram erro máximo de cerca de 5% para os elementos majoritários e entre 5 e 10% para a maioria dos elementos traço.

Kazumi et al. (2009) utilizaram a técnica de LA-ICPMS para a determinação da concentração de isótopos radioativos ( $^{87}\text{Rb}$ ,  $^{232}\text{Th}$ ,  $^{234}\text{U}$  e  $^{238}\text{U}$ ) em amostras de solo do lago Baikal, Rússia. Foi utilizado o padrão NIST SRM 610 como padrão de calibração externa. As amostras finamente pulverizadas foram aquecidas a  $110^\circ\text{C}$  para secagem e prensadas a 300 kN por 30 s. As concentrações dos elementos pesquisados nessas amostras estavam entre 2,5 (Th) a 32,5 (Rb)  $\text{mg kg}^{-1}$  e concordavam com as determinadas por técnicas radiométricas.

Jenner et al. (2008), como parte de um estudo sobre rochas basálticas de cerca de 3,8 bilhões de anos, quantificaram 28 elementos traço (Ti, Sc, V, Cr, Ni, Rb, Sr, Y, Zr, Nb, Ba, La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Yb, Lu, Hf, Ta, Th, U) com concentrações entre 0,02 (U) a 5811 (Ti)  $\text{mg kg}^{-1}$ , preparando as amostras por fusão com metaborato de lítio e utilizando como padrões de calibração os materiais de referência certificados NIST 612 e USGS BHVO-1 (basalto) preparados da mesma forma que as amostras. A precisão analítica obtida foi de  $< 2$  a  $4 \%$  determinada pelas medições repetitivas dos padrões BIR-1 e TASDIOR.

Schnare et al. (2008), quantificaram 31 elementos (Ti, Sc, V, Cr, Mn, Co, Ni, Ga, Rb, Sr, Y, Zr, Nb, Ba, La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Yb, Lu, Hf, Ta, Th, U) em quatro amostras de rochas basálticas da Lua, coletadas pela missão Apollo 15. Foram feitas análises da composição integral da rocha e de suas fases minerais, diretamente nas amostras sem preparo. As concentrações encontradas situavam-se entre 0,005 (Ta) e 6.530 (Cr)  $\text{mg kg}^{-1}$ . Os materiais de

referência certificados BCR-2G, BHVO-2G e BIR-1G foram utilizados para controle de qualidade do ensaio, obtendo-se uma precisão de 1 a 4% para todos os elementos traço e majoritários (com exceção do ferro, com precisão de aproximadamente 7%). A ablação foi conduzida sob uma atmosfera de hélio para aumentar a produção do aerossol.

Holloway & Bussy (2008) estudaram a distribuição de elementos traço na composição total e na dos minerais formadores das rochas metamórficas estudadas. Foram quantificados por LA-ICPMS 31 elementos (Be, Sc, Ti, V, Cr, Ni, Cu, Zn, Y, Zr, Nb, Cs, La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu, Hf, Ta, Pb, Th e U), com concentrações entre 0,02 (Th) e 420 mg kg<sup>-1</sup> (K). As amostras foram preparadas por fusão com borato de lítio. O material de referência certificado NIST 612 foi utilizado como padrão de calibração externa e os elementos Ca e Al foram escolhidos como padrões internos baseados em medições prévias de concentração nas próprias amostras utilizando microscopia eletrônica de varredura (MEV). O gás carreador utilizado foi o hélio (vazão de 1,1 L/min). O material de referência certificado BCR-2, preparado da mesma maneira que a amostra, foi analisado de modo intercalado entre as amostras para verificar a reprodutibilidade e a exatidão. Os resultados indicaram, de maneira geral, uma proximidade de +/- 10% entre os valores encontrados e os recomendados pela USGS.

## 2.2. Otimização de parâmetros experimentais em LA-ICPMS

As condições de operação do laser e do ICPMS devem ser otimizadas para se obter resposta máxima dos analitos, sendo a razão sinal/ruído (*S/R*) o parâmetro mais importante. Os principais parâmetros a serem ajustados no laser incluem: o comprimento de onda utilizado (em geral fixo num determinado equipamento), o modo de ablação, a focalização do feixe de laser na superfície ou sub-superfície da amostra, a potência do laser utilizado e a frequência de disparos (p.ex. Durrant, 1999).

O comprimento de onda é definido pelo tipo de laser utilizado. Por exemplo, um laser de Nd:YAG (Y<sub>3</sub>Al<sub>5</sub>O<sub>12</sub>) tem um comprimento de onda fundamental de 1064 nm. Mas há possibilidade de se obter comprimentos de onda menores duplicando (532 nm), triplicando (355 nm), quadruplicando (266 nm) ou

quintuplicando (213 nm) a frequência. Há ainda outros tipos de laser como o de rubi (694 nm), de XeCl (308 nm) e de ArF (193 nm). O modo de operação do laser pode ser o Q-fixado (*Fixed-Q* ou *free-running*) ou Q-comutado (*Q-switched*). No primeiro caso, a liberação da energia do laser ocorre num processo contínuo, distribuindo a energia disponível no tempo. No segundo, a emissão ocorre em um só momento, num pulso de alta energia e curta duração. O primeiro modo geraria um sinal contínuo, enquanto o segundo geraria um sinal transiente. No entanto, a maior concentração de energia no segundo modo proporciona uma ablação mais eficiente. Um sinal próximo ao estado estacionário pode ser conseguido com o uso de múltiplos disparos.

A focalização ótima do laser normalmente é encontrada ligeiramente abaixo da superfície do alvo, minimizando assim a reflexão do feixe, mas isso depende do tipo de amostra. Idealmente, a massa removida da amostra é diretamente proporcional à energia do laser. Consequentemente, o uso de uma maior energia resultaria, a princípio, em maior resposta analítica (intensidade de sinal). No entanto, um excesso de material removido (ablacionado) pode provocar efeitos deletérios no sinal, tais como: efeitos de memória, bloqueio do cone de amostragem do ICPMS e perturbações no plasma. A frequência de disparos de alguns hertz produz um sinal quase estacionário, mais adequado a determinações quantitativas (Durrant, 1999).

Alguns trabalhos sugerem que o uso de outros gases na câmara de ablação, combinados ou não com o argônio, possa aumentar a sensibilidade de detecção. A extensão dos efeitos do gás carreador na ablação a laser tem uma relação direta com o potencial de ionização e uma relação indireta com a massa atômica do gás. Consequentemente, o uso do hélio, que possui o maior 1º potencial de ionização ( $2372 \text{ kJ mol}^{-1}$ ) e a menor massa (4 u), quando comparado com o argônio ( $1520 \text{ kJ mol}^{-1}$ , 40 u), seria o mais indicado. No entanto, o uso de gases como nitrogênio (N:  $1402 \text{ kJ mol}^{-1}$ ,  $\text{N}_2$ : 28 u), também foi estudado e verificou-se pequeno aumento de sensibilidade (Russo, 2002; Leite, 2006).

Durrant (1994) verificou que a adição de nitrogênio ao argônio do ICP em um LA-ICPMS proporciona aumento de sensibilidade e uma redução na razão óxido/metal ( $\text{MO}^+/\text{M}^+$ ) para elementos como tório e cério. Uma adição de aproximadamente 1% v/v no gás de resfriamento (*coolant gas*) reduziu a razão  $\text{MO}^+/\text{M}^+$  de aproximadamente 0,6% para 0,2%.

Günther & Heinrich (1999) utilizaram diferentes configurações de células de ablação e modos de introdução do gás carreador (mistura de gases antes da célula e mistura após a célula) utilizando-se hélio, mistura de hélio e argônio, argônio seco e argônio úmido. Concluíram que o uso de hélio puro como gás carreador, sendo misturado após a célula com argônio seco, proporcionava melhor responsabilidade, sendo esse aumento de sinal devido a um melhor transporte das partículas da célula de ablação ao ICPMS, além de experimentalmente não ser observada a deposição de material particulado grosseiro ao redor da cratera provocada pelo laser na amostra (ao contrário do que ocorre ao se utilizar argônio).

Em trabalho posterior, Horn & Günther (2003) estudaram a influência do argônio, neônio e hélio como gases carreadores na célula de ablação e observaram que houve influência desses gases na distribuição por tamanho de partículas (aerossóis) geradas no processo de ablação em vidros de silicato. Ablação em hélio produziu partículas significativamente menores, mais facilmente transportadas para o plasma (ICP) e ionizadas nele.

Hergenröder (2006) estudou o processo de formação do aerossol por ablação a laser. Para aplicações em LA-ICPMS, as características mais importantes das partículas formadas são o tamanho, a distribuição de tamanhos e a composição química e estrutural delas. O processo de ablação em si pode ser dividido em duas etapas: uma interna, que compreende a interação do laser com a matéria condensada (líquido ou sólido) e uma externa, que envolve a evolução da fase gasosa formada, o movimento do vapor, a formação de plasma e de partículas sob essas condições.

Köch et al. (2007 e 2008), utilizando laser (Ti-safira) na faixa do infravermelho próximo (795 nm) e uma amostra de latão, observaram que o uso de argônio como gás carreador na célula de ablação resultou em um plasma mais denso sobre o alvo que bloqueia parte da radiação incidente sobre a amostra. O uso de hélio, por outro lado, aumentou drasticamente a formação do aerossol, resultando em maior repetitividade e exatidão das análises de ICPMS.