

3. Breve descrição dos princípios analíticos envolvidos

3.1. Ablação a laser com detecção por espectrometria de massas com plasma indutivamente acoplado (LA-ICPMS)

Por se tratar de uma técnica já bastante difundida em nosso país, nesse trabalho não serão apresentados os fundamentos da técnica de ICPMS. A seguir, serão discutidos apenas os princípios da técnica de ablação a laser (LA), considerando-se o ICPMS apenas como um sistema de produção, separação e detecção de íons formados a partir dos elementos de interesse presentes na amostra.

O processo de ablação consiste na destruição progressiva e superficial de um material efetuada por arco, centelha, descarga incandescente (GD) ou por laser e permite a análise direta de amostras sólidas, sem necessidade de prévia digestão. Quando um feixe de laser é focalizado em uma superfície sólida, a radiação naquele ponto pode levar a vários efeitos, tais como: reflexão, aquecimento, dessorção e emissão de íons e elétrons (Hoffman, 2002). O objetivo da ablação a laser com detecção por espectrometria de massas com plasma indutivamente acoplado (LA-ICPMS) é converter uma pequena quantidade de massa de uma amostra sólida para uma fase vapor (aerossol) com uma composição idealmente igual à da fase sólida, e transportar essa fase vapor de maneira eficiente ao ICPMS (Russo, 2002).

A configuração básica de um equipamento LA-ICPMS é formada por uma fonte de laser, câmara de ablação e ICPMS (Figura 3.1). Uma câmera de TV (vide Fig. 3.2) com monitor substitui a necessidade de localizar e amostrar o alvo por observação direta. Isso evita submeter o operador aos riscos de exposição dos olhos e pele ao laser. O laser é uma fonte de luz com propriedades específicas. É produzido num sistema no qual ocorre a amplificação da luz por emissão estimulada de radiação, ou *lasing*. No presente trabalho foi empregado um laser do tipo Nd:YAG, que é uma granada sintética de Y e Al ($Y_3Al_5O_{12}$) dopada com Nd. Existem quatro níveis energéticos nesse sistema (0, 1, 2 e 3) onde o cátion Nd^{3+} , que substitui o Y^{3+} da rede cristalina de uma granada sintética de Y e Al (YAG), emite no comprimento de onda de 1064 nm correspondente à frequência fundamental (ver Figura 3.3).

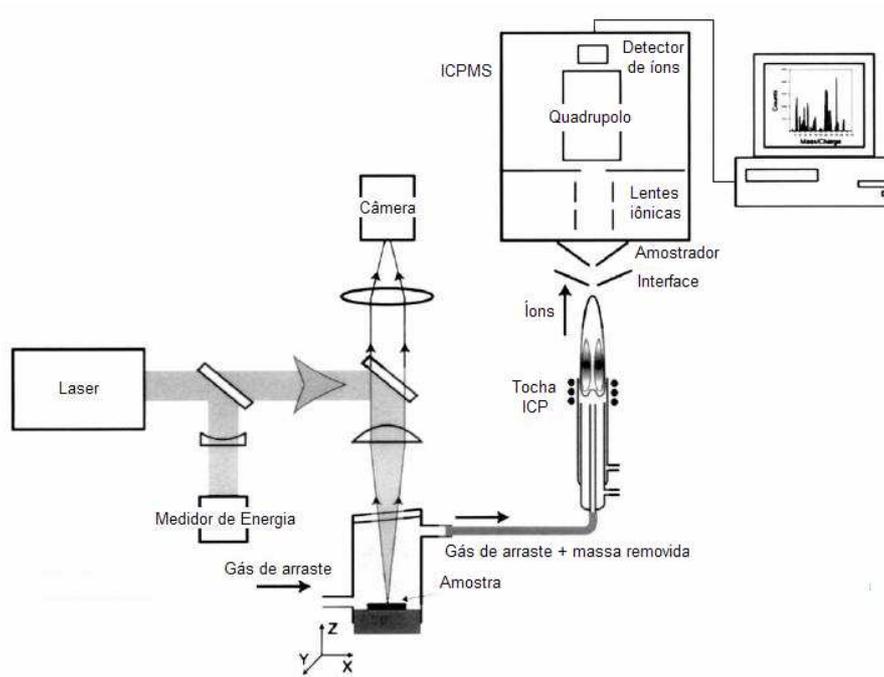


Figura 3.1. Esquema de um equipamento LA-ICPMS, adaptado de Russo, 2002.

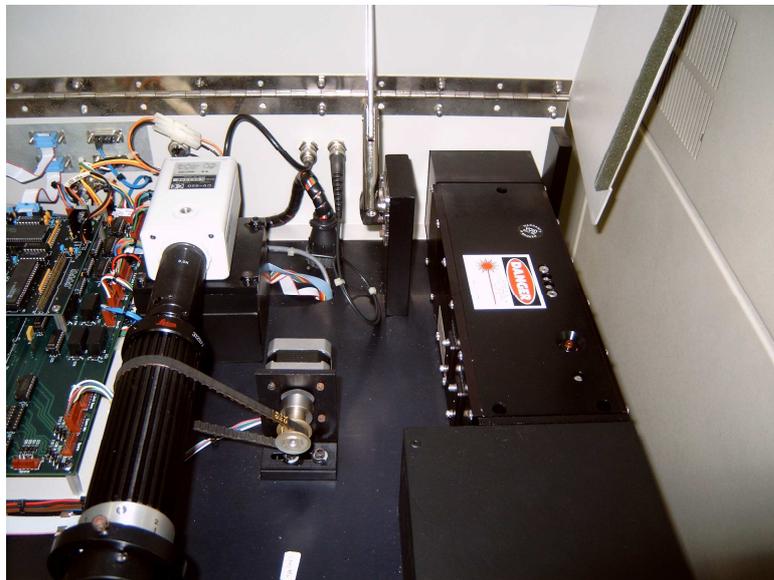


Figura 3.2. Interior do Laser Cetax LSX 100 mostrando, entre outros, à direita, o cabeçote do laser (*laser head*) e, à esquerda, a câmera de vídeo com zoom.

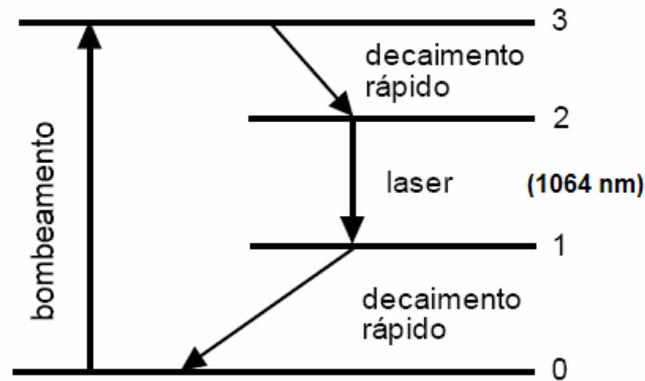


Figura 3.3. Diagrama de níveis de energia do íon Nd^{3+} em laser Nd:YAG, adaptado de Maldonado, 2002.

A operação, em conjunto com cristais de ótica não-linear permite que a frequência fundamental seja duplicada (532 nm, de cor verde), triplicada (355 nm), quadruplicada (266 nm) ou mesmo quintuplicada (213 nm). Os três últimos comprimentos de onda ocorrem na região do UV. A ablação é afetada pelo comprimento de onda do laser sendo que, de maneira geral, aqueles de comprimento de onda menores proporcionam maior ablação de material e menor fracionamento. Esse fenômeno pode ser explicado pela maior energia dos fótons, o que aumenta a eficiência da quebra de ligações e ionização da amostra sólida. Assim, se a energia do fóton é maior que a energia de ligação entre átomos vizinhos, o laser pode diretamente quebrar a ligação entre eles, independentemente dos demais processos que também contribuem para a ablação.

A câmara ou célula de ablação realiza a função de abrigar a amostra durante a ablação (vide Fig. 3.1). As células têm que ser desenhadas para garantir uma boa vazão do gás carreador, permitindo uma rápida e eficiente transferência da amostra para o sistema de detecção (ICPMS ou ICP OES), e minimizar efeitos de memória (Alfassi, 2001).

3.2. Interferências em LA-ICPMS

As interferências encontradas nas análises de LA-ICPMS são semelhantes às da técnica convencional de ICPMS e podem ser divididas basicamente em dois tipos: espectral e não espectral.

Entre as interferências “não espectrais” podemos citar um tipo característico ao uso do laser (“fracionamento elementar”) e aquelas que são comuns em ICPMS convencional, tais como: supressão de ionização, efeito espacial de carga (*space charge effect*) e discriminação de massas. Durante o processo de ablação e transporte para o ICP pode ocorrer fracionamento elementar (ou isotópico). Esse fenômeno acarreta uma diferença entre a composição da amostra sólida e de sua fase vapor (Durrant, 1999; Russo, 2002; Bogaerts, 2003; Leite, 2006).

Determinações realizadas com ICPMS estão sujeitas a interferências não espectrais relacionadas à formação de íons com carga dupla, provocando uma supressão no sinal relativo àquele elemento segundo sua relação massa/carga, podendo provocar também uma interferência espectral na determinação de outro analito onde haja coincidência dessa razão. Isso ocorre com elementos cujo segundo potencial de ionização seja baixo.

O efeito espacial de carga ocorre devido à repulsão eletrostática que ocorre na região de alta densidade de cargas existente após o *skimmer* e próximo às lentes iônicas. Isso provoca desvios nas trajetórias dos cátions, alterando a eficiência de transmissão dos mesmos para o separador de massas (quadrupolo, setor magnético/elétrico).

A discriminação de massas é observada com frequência na quantificação de elementos de menor massa atômica e concentração em matrizes compostas de elementos de maior massa atômica. Os íons de maior massa e, portanto, maior momento ($m \cdot v$), deslocam os de menor massa, prejudicando assim a sua passagem (transmissão) para o quadrupolo.

A correção dessas interferências “não-espectrais” pode ser feita pela técnica de adição-padrão (*standard addition*), compatibilizando a matriz da amostra com os padrões (*matrix matching*) e trabalhando-se com soluções as mais diluídas possíveis.

As interferências “espectrais” encontradas em LA-ICPMS são praticamente as mesmas encontradas em SN ICPMS. Podemos destacar as interferências: (1) devido à sobreposição de sinais no espectro de massas entre elementos de “mesma” massa atômica (isóbaros) e entre elementos/isótopos e compostos poliatômicos; (2) devido à presença de espécies de carga múltipla, geralmente dupla; e por fim, (3) devido a contribuição do sinal de fundo.

A sobreposição isobárica pode ser contornada utilizando-se, se for possível, isótopo alternativo do elemento que se quer determinar. Outra maneira de se corrigir esse problema é o uso de equações elementares como:

$$I_{net} = I_{total} - \left[\frac{I_{unint}}{A_{int}/A_{unint}} \right]$$

onde,

I_{net} : intensidade de corrente do elemento de interesse (sinal corrigido, em cps – *counts per second*);

I_{total} : intensidade total de corrente medida (sinal do equipamento, em cps);

I_{unint} : intensidade de corrente de outro isótopo do interferente, com valor diferente de m/z (sinal do equipamento, em cps);

A_{int} : abundância do isótopo do interferente;

A_{unint} : abundância do outro isótopo do interferente, com valor diferente de m/z.

A sobreposição espectral de íons moleculares com o elemento de interesse é mais comum e problemática em ICPMS. Por exemplo, no plasma de argônio ocorre a formação de $^{40}\text{Ar}_2^+$ e $^{40}\text{Ar}^{36}\text{Ar}^+$ (entre outras espécies) que interferem, respectivamente, sobre a determinação de $^{80}\text{Se}^+$ ou $^{76}\text{Se}^+$ e $^{76}\text{Ge}^+$. Em análises de vidros borato por LA-ICPMS é necessário verificar a extensão de formação de $^{40}\text{Ar}^{11}\text{B}^+$ e $^{40}\text{Ar}^6\text{Li}^+$ que interfeririam diretamente nos analitos $^{51}\text{V}^+$ e $^{46}\text{Ti}^+$, respectivamente. A formação de óxidos pode provocar interferências, como por exemplo, entre $^{40}\text{Ar}^{16}\text{O}^+$ e $^{56}\text{Fe}^+$. Pelo mesmo efeito, a formação de BaO^+ (p.ex. $^{153}\text{Ba}^{16}\text{O}^+$) interfere na determinação de vários ETRs (p.ex. ^{153}Eu). Entretanto, a formação de óxidos é, em geral, muito menor em LA-ICPMS do que em SN ICPMS, uma vez que o aerossol introduzido no plasma na primeira técnica tem as

características de um “aerossol seco”, pela ausência de água neste processo de remoção e transporte.

Conforme já explicado anteriormente, a formação de íons de carga múltipla (normalmente dupla) pode interferir sobre elementos com a mesma razão m/z , por exemplo, $^{138}\text{Ba}^{++}$ e $^{76}\text{Se}^+$. Esta interferência pode ser minimizada pela redução da potência (energia) do plasma a um nível adequado que permite a formação dos íons de interesse (Me^+) ainda com bom rendimento, mas suprime a formação do interferente (Me^{++}) que necessita, em geral, de maior energia.

A última interferência espectral a ser citada é a contribuição do “sinal de fundo” (*background*). Deve-se, em parte, a íons externos que alcançam o detector, fótons de radiação espalhados dentro do espectrômetro de massas e o ruído eletrônico gerado no próprio detector, diretamente dependente da temperatura. Felizmente, em equipamentos modernos com detectores eficientes e componentes eletrônicos estáveis essa interferência é pouco significativa, sendo equivalente a menos de 10 cps. Por isso, o fundo produzido pelas impurezas dos reagentes utilizados é significativamente maior que esse ruído instrumental.

Outra e mais severa contribuição no sinal do fundo, muito mais acentuada na faixa de massa (m/z) entre 6 e 82, é causada por íons e íons moleculares de argônio, hidrogênio, oxigênio e nitrogênio. A subtração deste “fundo” através de um “branco” adequado é, em geral, a medida para corrigir esta interferência, entretanto, nem sempre com bons resultados. Isso é um problema especial em LA-ICPMS, onde raramente existem “brancos” adequados disponíveis, uma vez que muitas análises são realizadas diretamente na amostra (p. ex. Schnare et al., 2008). Frequentemente se utiliza apenas o gás carreador (Ar, He, misturas) para subtrair pelo menos as contribuições de espécies poliatômicas produzidas por ele(s).