

# DETERMINAÇÃO DE METAIS EM AMOSTRAS GEOLÓGICAS UTILIZANDO LA-ICP-MS

**EVELYN DA MOTTA FRÈRES DE SOUZA**

Aluna de Graduação em Química com Atribuições  
Tecnológicas, 11º período, UFRJ  
Período PIBIC/CETEM: agosto de 2012 a julho de 2013  
emsouza@cetem.gov.br

**FERNANDA VERONESI MARINHO PONTES**

Orientadora, Química, D.Sc.  
fpontes@cetem.gov.br

**MANUEL CASTRO CARNEIRO**

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

## 1. INTRODUÇÃO

O LA-ICP-MS (ablação a laser hifenado à espectrometria de massa com plasma indutivamente acoplado) é uma técnica analítica multielementar utilizada para a determinação direta de traços e análise isotópica em amostras sólidas devido aos seus baixos limites de detecção e potencial de quantificação de mais de 70 elementos simultaneamente (GUILLONG *et al.*, 2011). Um dos requisitos básicos para a aplicação da técnica de LA-ICP-MS é a estabilidade do alvo durante o processo de ablação. As amostras em pó devem, portanto, ser transformadas em alvos estáveis (KLEMM ;BOMBACH, 2001). Os alvos podem ser preparados por fusão alcalina, por prensagem do pó, com ou sem adição de aditivos ou por preparação utilizando resina. Todos os procedimentos têm desvantagens, como perigo de contaminação, perda de elementos voláteis, fracionamento, diluição da amostra e tempo de preparação.

## 2. OBJETIVOS

Este trabalho teve como objetivo estudar procedimentos de preparação de alvos estáveis para a determinação de elementos traço em amostras de calcário, utilizando o sistema LA-ICP-MS.

## 3. METODOLOGIA

### 3.1. Métodos

Para a determinação dos analitos nos alvos, foi utilizado um Laser modelo NWR 213 da New Wave acoplado a um ICP-MS modelo 7700 da Agilent (LA-ICP-MS). As intensidades obtidas em contagens por segundo foram tratadas pelo software Glitter versão 4.0. A prensagem dos materiais foi realizada em prensa automática Spex, modelo X-PRESS, com e sem adição de aglomerante (parafina WAX). Para a pulverização dos sólidos a um tamanho de partícula menor que 10 µm, foi utilizado um moinho McCrone Micronising Mill com pellets cilíndricos de ágata. Todo procedimento de polimento dos alvos de resina foi realizado utilizando uma politriz Struers Tegra-pol-15. A máquina de fusão utilizada para a obtenção de pastilhas fundidas foi uma Eagon, automática, fabricada pela Panalytical, com sistema de aquecimento por resistência.

### 3.2. Reagentes, Soluções e Amostras

Foram analisados um material certificado de referência (MRC) de calcário NCSDC 73375, cinco MRCs de calcário sintético (NCSDC 73338, 73340, 73342, 73343 e 73345) e uma amostra de calcário fornecida pela Petrobras. O alvo de resina foi preparado utilizando uma mistura contendo Epofix Embedding Resin e catalisador Epofix Hardener. Suas superfícies foram polidas sequencialmente com discos de diamante de 40, 9 e 6 µm da Buehler. Para o polimento final, foi utilizada uma suspensão de diamante de 3 e 1 µm da LECO. O agente aglomerante utilizado na prensagem dos materiais foi uma cera C (ou WAX) micropulverizada, fornecida pela Hoechst. Como fundente (utilizado na preparação das pastilhas fundidas) foi utilizado o reagente tetraborato de lítio ( $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ ), fornecido pela Claisse.

### 3.3. Procedimento Experimental

Foram preparados alvos de resina, alvos prensados com e sem a adição de agente aglomerante (em diferentes proporções) e alvos fundidos com  $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ . Todos os alvos foram inseridos no amostrador e analisados diretamente no LA-ICP-MS.

#### 3.3.1. Pré-tratamento das amostras e dos materiais certificados de referência

Todos os materiais foram pulverizados em moinho McCrone com pellets cilíndricos de ágata por 15 minutos, utilizando etanol como diluente, para obter uma suspensão com partículas de tamanho inferior a 10  $\mu\text{m}$ . Após a moagem, a suspensão etanol-sólido foi deixada em estufa a vácuo, sob uma temperatura de 55 °C e pressão média de -650 mm Hg por 24 h.

#### 3.3.2. Preparação dos alvos de resina

Uma massa de 1 g de resina Epofix Embedding Resin foi misturada com 0,12 g de catalisador Epofix Hardener, formando um material líquido espesso. Esse material foi mantido sob vácuo por 3 min para minimizar a formação de bolhas. Em seguida, o MRC 73375 e a amostra foram misturados individualmente com o material líquido na proporção de 1:0,1. A pasta formada foi então inserida na cavidade de 4 mm de diâmetro interno de uma pastilha de resina (30 mm de diâmetro e 5 mm de altura) utilizando uma proporção da resina Epofix Embedding Resin e catalisador de 1:0,12. A superfície do alvo foi então polida para o seu nivelamento. Foram preparados somente os alvos de resina da amostra de calcário e do MRC NCSDC 73375.

#### 3.3.3. Preparação dos alvos prensados

Foram estudadas duas formas de prensagem: com e sem a adição de aglomerante (WAX). O processo de prensagem ocorreu a uma pressão de 20 ton por 30 s (com e sem adição de agente aglomerante WAX). As adições do agente aglomerante foram feitas em proporções de 0,1:1, 0,2:1 e 0,3:1 (g de WAX : g de amostra). A homogeneização da mistura aglomerante-material foi feita em gral de ágata.

#### 3.3.4. Preparação dos alvos fundidos

O procedimento de fusão das amostras com  $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$  foi realizado em uma máquina de fusão automática. Foi utilizada uma proporção de 1:1 (g de amostra : g de fundente) na preparação das pastilhas. Foi necessário que se executasse o processo de fusão com uma taxa de repetição média de 5 vezes para que se obtivesse homogeneidade do alvo.

#### 3.3.5. Análise por LA-ICP-MS

Os alvos preparados com o MRC 73375 foram utilizados como padrão de calibração para todas as análises. O elemento cálcio foi utilizado como padrão interno para a calibração com o software Glitter. As condições de operação do LA-ICP-MS foram definidas utilizando um material de referência certificado NIST 612 e são descritas na Tabela 1. Os cinquenta e dois elementos determinados utilizando o sistema LA-ICP-MS foram:  $^7\text{Li}$ ,  $^9\text{Be}$ ,  $^{11}\text{B}$ ,  $^{45}\text{Sc}$ ,  $^{47}\text{Ti}$ ,  $^{51}\text{V}$ ,  $^{53}\text{Cr}$ ,  $^{55}\text{Mn}$ ,  $^{59}\text{Co}$ ,  $^{60}\text{Ni}$ ,  $^{63}\text{Cu}$ ,  $^{66}\text{Zn}$ ,  $^{69}\text{Ga}$ ,  $^{72}\text{Ge}$ ,  $^{75}\text{As}$ ,  $^{82}\text{Se}$ ,  $^{85}\text{Rb}$ ,  $^{88}\text{Sr}$ ,  $^{89}\text{Y}$ ,  $^{90}\text{Zr}$ ,  $^{93}\text{Nb}$ ,  $^{95}\text{Mo}$ ,  $^{107}\text{Ag}$ ,  $^{111}\text{Cd}$ ,  $^{115}\text{In}$ ,  $^{118}\text{Sn}$ ,  $^{121}\text{Sb}$ ,  $^{133}\text{Cs}$ ,  $^{137}\text{Ba}$ ,  $^{139}\text{La}$ ,  $^{140}\text{Ce}$ ,  $^{141}\text{Pr}$ ,  $^{146}\text{Nd}$ ,  $^{147}\text{Sm}$ ,  $^{153}\text{Eu}$ ,  $^{157}\text{Gd}$ ,  $^{159}\text{Tb}$ ,  $^{163}\text{Dy}$ ,  $^{165}\text{Ho}$ ,  $^{166}\text{Er}$ ,  $^{169}\text{Tm}$ ,  $^{172}\text{Yb}$ ,  $^{175}\text{Lu}$ ,  $^{178}\text{Hf}$ ,  $^{181}\text{Ta}$ ,  $^{182}\text{W}$ ,  $^{202}\text{Hg}$ ,  $^{205}\text{Tl}$ ,  $^{208}\text{Pb}$ ,  $^{209}\text{Bi}$ ,  $^{232}\text{Th}$  e  $^{238}\text{U}$ . A concentração de Ca foi determinada utilizando a técnica de fluorescência de raios X.

Para o processo de ablação foram realizadas varreduras de 400  $\mu\text{m}$  por 400  $\mu\text{m}$ , de modo que o tempo total de ablação por amostra fosse de aproximadamente 160 s + 20 s (relativos ao tempo de lavagem). Os experimentos foram realizados em quintuplicatas, eliminando o menor e maior resultado para um tratamento estatístico com  $n = 3$ .

**Tabela 1.** Condições de operação do LA-ICP-MS

| <i>Condições do Laser</i> |                            | <i>Condições do ICP-MS</i> |      |
|---------------------------|----------------------------|----------------------------|------|
| Energia (%)               | 80 ~ 1 mJ cm <sup>-2</sup> | Potência (W)               | 1550 |

|  |    |   |      |
|--|----|---|------|
| Diâmetro do feixe ( $\mu\text{m}$ )              | 50 | Vazão do gás carreador $\text{L min}^{-1}$ (Ar) | 0,64 |
| Frequência de pulsos (Hz)                        | 20 | Vazão do gás opcional $\text{L min}^{-1}$ (He)  | 0,6  |
| Velocidade de varredura ( $\mu\text{m s}^{-1}$ ) | 10 | Tempo de permanência (ms)                       | 30   |
| Tempo de lavagem (s)                             | 20 |   |      |
| Estabilização do <i>Background</i> (s)           | 20 |   |      |

## 4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 4.1. Pré-tratamento dos materiais

O processo de prensagem sem adição de aglomerante WAX se mostrou efetivo, formando uma pastilha visualmente estável para o MRC 73375. Entretanto, para alguns dos MRCs de calcário sintético, as pastilhas mostraram-se quebradiças. Apesar disto, foi feita a leitura das pastilhas de todos os materiais prensados sem adição de aglomerante no LA-ICP-MS para avaliar se o alvo poderia ser considerado adequado para este tipo de análise.

A prensagem com adição de aglomerante na proporção de 0,1:1 (WAX:amostra) também não se mostrou suficiente para tornar os alvos estáveis (as pastilhas se mostraram quebradiças). Com a proporção de 0,2:1 (WAX:amostra) já foram obtidos alvos visualmente estáveis, desta forma, só este alvo foi analisado no sistema LA-ICP-MS. Os alvos fundidos mostraram-se bastante estáveis e visualmente homogêneos. Durante o processo de ablação, não foi observada dispersão de energia ao longo do percurso de varredura, conforme ocorre com todos os outros tipos de alvos. Os alvos preparados com resina ficaram visualmente não homogêneos, com regiões em que a concentração de resina na superfície da pastilha era maior do que em outras.

A análise por fluorescência de raios X forneceu um resultado para a concentração de óxido de Ca (CaO) igual a 50,0% para o MRC 73375, 47,6% para os MRCs 73338, 73340, 73342, 73343 e 73345 e 41,2% para a amostra de calcário de afloramento.

### 4.2. Análise por LA-ICP-MS

Todos os resultados obtidos para os MRCs foram considerados satisfatórios quando apresentaram desvios padrão relativos (RSDs)  $\leq 37\%$  (dado baseado nos valores de RSDs fornecidos pelo certificado NCS DC 73375 para os elementos em  $\mu\text{g g}^{-1}$ ) e recuperações entre 75-125%. Todos os materiais foram analisados como amostra, inclusive o MRC 73375. Os resultados obtidos estão descritos na Tabela 2. Nas faixas de RSD% estão listados o número de elementos e na faixa de recuperação, os valores estão descritos em porcentagem referentes aos elementos com  $\text{RSD}\% \leq 37\%$ .

**Tabela 2.** Tratamento estatístico dos resultados obtidos para os alvos estudados

|                                     | <b>RSD<br/>0-10%</b> | <b>RSD<br/>10,1-20%</b> | <b>RSD<br/>20,1-31%</b> | <b>RSD<br/>37%</b> | <b>Recuperação<br/>75-125%</b> |
|-------------------------------------|----------------------|-------------------------|-------------------------|--------------------|--------------------------------|
| <b>Amostra Prensada com<br/>WAX</b> | 26                   | 15                      | 4                       | 0                  | -                              |
| <b>73338 Prensado com<br/>WAX</b>   | 23                   | 5                       | 2                       | 0                  | 28%                            |
| <b>73340 Prensado com<br/>WAX</b>   | 21                   | 4                       | 2                       | 3                  | 37%                            |
| <b>73342 Prensado com<br/>WAX</b>   | 21                   | 4                       | 2                       | 3                  | 23%                            |
| <b>73343 Prensado com<br/>WAX</b>   | 23                   | 4                       | 3                       | 0                  | 12%                            |
| <b>73345 Prensado com<br/>WAX</b>   | 22                   | 3                       | 4                       | 1                  | 14%                            |
| <b>73375 Pastilha Fundida</b>       | 13                   | 35                      | 4                       | 0                  | 69%                            |
| <b>73375 Prensado sem<br/>WAX</b>   | 34                   | 9                       | 6                       | 3                  | 92%                            |
| <b>73375 Prensado com<br/>WAX</b>   | 44                   | 7                       | 1                       | 1                  | 82%                            |
| <b>73375 em Resina</b>              | 20                   | 11                      | 10                      | 12                 | 93%                            |

A partir dos resultados obtidos na Tabela 2, foi observado que para o MRC de calcário natural 73375, o alvo prensado com WAX apresentou menores RSDs% (indicando uma maior homogeneidade) e uma elevada quantidade de elementos com recuperações satisfatórias. Para os padrões sintéticos, vários resultados não apresentaram boas recuperações, possivelmente devido à diferença de matriz (um padrão sintético possui uma matriz substancialmente diferente daquela de um material natural). A provável solução para este problema seria fazer a calibração de cada um destes materiais individualmente. Não foi possível avaliar as recuperações obtidas para a amostra de calcário, uma vez que não há valores de concentração de referência para a mesma. Por isso, está sendo desenvolvido um método comparativo utilizando digestão por micro-ondas e determinação dos analitos pela técnica de ICP-MS. Entretanto, espera-se que os resultados obtidos neste trabalho sejam satisfatórios, uma vez que a amostra analisada trata-se de um calcário natural, assim como o MRC 73375.

## 5. AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem ao CNPq pelo apoio financeiro dado através das bolsas de iniciação científica e aos pesquisadores D.Sc. Manuel Castro Carneiro e D.Sc. Maria Inês C. Monteiro.

## 6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

GUILLONG, M.; DANYUSHEVSKY, L.; WALLE, M.; RAVEGGI, M. The effect of quadrupole ICP-MS interface and ion lens design on argide formation. Implications for LA-ICP-MS analysis of PGE's in geological samples. **Journal of Analytical Atomic Spectrometry**, v.26, p.1401-1407, 2011.

KLEMM, W.; BOMBACH, G. A simple method of target preparation for the bulk analysis of powder samples by laser ablation inductively coupled plasma mass spectrometry (LA-ICP-MS). **Fersenius Journal of Analytical Chemistry**, v.370, p.641-646, 2001.