

DETERMINAÇÃO DA RAZÃO ISOTÓPICA DE Pb NO AEROSSOL ATMOSFÉRICO POR LA-ICP-MS

LUCAS BARROS MAIA

Aluno de Graduação em Química com Atribuições
Tecnológicas, 9º período, UFRJ
Período PIBIC/CETEM: agosto de 2012 a julho de 2013
lbmaia@cetem.gov.br

LÍLIAN IRENE DIAS DA SILVA

Orientadora, Química, M.Sc.
lidias@cetem.gov.br

MANUEL CASTRO CARNEIRO

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

1. INTRODUÇÃO

A análise das razões isotópicas de Pb tem sido utilizada como uma ferramenta muito eficiente para rastrear as fontes de poluição local e global de Pb (KOMÁREK *et al.*, 2008). A combinação de características únicas e mensuráveis dos isótopos de Pb, que são preservados durante o processo de degradação e transporte do material original, fornece uma ferramenta poderosa na investigação da poluição atmosférica causada por esse metal. O Pb possui quatro isótopos naturais: ^{204}Pb , ^{206}Pb , ^{207}Pb , e ^{208}Pb . A distribuição das fontes pode ser identificada através da análise das assinaturas isotópicas de Pb nas amostras e as principais fontes com um modelo linear de mistura (ANDERSON *et al.*, 2002). Com base nas abundâncias de ^{206}Pb , ^{207}Pb , ^{208}Pb nas amostras, podem ser consideradas contribuições de até três principais fontes de Pb. Ablação a laser (LA) é atualmente uma técnica de rotina muito utilizada para introdução de amostras em ICP (plasma indutivamente acoplado) e a espectrometria de massas (MS) tem sido aplicada com sucesso para determinação de isótopos.

2. OBJETIVOS

Este trabalho teve como objetivo determinar a razão isotópica de Pb no aerossol atmosférico utilizando o sistema LA-ICP-MS em alvos de resina com os filtros de fibra de quartzo.

3. METODOLOGIA

3.1. Materiais e Métodos

Para a determinação dos isótopos de Pb (^{206}Pb , ^{207}Pb , ^{208}Pb) e dos elementos ^{30}Si e ^{56}Fe nos alvos, foi utilizado um Laser modelo NWR 213 da New Wave acoplado a um ICP-MS modelo 7700 da Agilent (LA-ICP-MS). Todo procedimento de polimento dos alvos de resina foi realizado utilizando uma politriz Struers Tegra-pol-15.

3.2. Reagentes, Soluções e Amostras

Foram analisados seis filtros de fibra de quartzo, dois filtros brancos, dois filtros amostrados com material particulado atmosférico (MPA) na região de Nova Iguaçu e dois filtros brancos contendo 0,05g do material de referência certificado (MRC) NIST 1648a "Urban Particulate Matter". O alvo de resina foi preparado utilizando uma mistura contendo Epofix Embedding Resin e catalisador Epofix Hardener.

3.3. Procedimento Experimental

Os alvos preparados com a resina foram inseridos no amostrador e analisados diretamente no LA-ICP-MS.

3.3.1. Preparação dos alvos de resina

Foram preparados seis alvos de resina com os filtros de fibra de quartzo: dois com o filtro branco (não amostrado), dois filtros contendo MPA com partículas de diâmetros menores que 10 μm (PM_{10}) e dois contendo o MRC NIST 1648a depositado sobre o filtro. Com o auxílio de um molde, foram cortadas tiras circulares dos filtros brancos e amostrados de forma que os mesmos possuísem 2,54 cm de diâmetro. Dois filtros contendo MPA foram cortados em simetria radial ao centro da amostragem e pesados. Quatro filtros brancos foram cortados e pesados. Posteriormente, a massa de MRC foi espalhada por cima de dois filtros brancos para garantir a homogeneidade e em seguida foram pesados.

3.3.2. Análise por LA-ICP-MS

Os alvos preparados com o MRC NIST 1648a foram utilizados como padrão de calibração comparativo para todas as análises. As condições de operação do LA-ICP-MS foram definidas utilizando um MRC NIST 612 “Glass standard” e são descritas na Tabela 1. Os elementos determinados utilizando o sistema LA-ICP-MS foram: ^{30}Si , ^{56}Fe , ^{206}Pb , ^{207}Pb e ^{208}Pb . O isótopo de ^{30}Si foi analisado para minimização do efeito de matriz, uma vez que o filtro é composto por fibra de quartzo. O isótopo de ^{56}Fe foi utilizado como padrão interno para a utilização do *software* de tratamento estatístico Glitter 4.0.

Para o processo de ablação foram realizadas varreduras com o tempo total de ablação por amostra de 35 s + 20 s (tempo de lavagem).

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

<i>Condições do Laser</i>	
Energia (%)	80 ~ 1 mJ cm^{-2}
Diâmetro do feixe (μm)	80
Frequência de pulsos (Hz)	20
Velocidade de varredura ($\mu\text{m s}^{-1}$)	20
Tempo de lavagem (s)	20
Tempo de estabilização do <i>Background</i> (s)	20
<i>Condições do ICP-MS</i>	
Potência (W)	1550
Vazão do gás carreador L min^{-1} (Ar)	0,64
Vazão do gás opcional L min^{-1} (He)	0,60
Tempo de permanência (ms)	30

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1. Otimização dos parâmetros do Laser

Foram estudados três diâmetros diferentes do feixe: 20, 50 e 80 μm . Em cada diâmetro foram ajustadas quatro diferentes distâncias focais para otimização da estabilidade do sinal dos alvos. Por convenção, adotamos como distância focal igual a “f” o foco obtido pelo equipamento. A partir desta distância foram estudadas as distâncias focais de: $f - 20$, f , $f + 20$ e $f + 50$ μm . A Tabela 2 apresenta os resultados obtidos neste estudo. Por apresentarem maiores sinais analíticos (contagem por segundo) o diâmetro do feixe e a distância focal selecionados foram 80 e $f - 20$ μm , respectivamente. Focalizando o feixe a 20 μm abaixo da distância focal foi possível obter sinais mais elevados para Fe e Pb, além de obter a razão isotópica com o menor desvio padrão relativo (cerca de 0,5%)

Tabela 2. Resultados obtidos de Fe e Pb total em contagem por segundo (cps) variando o diâmetro do feixe e a distância focal.

Foco (μm)	Diâmetro do feixe (μm)					
	20		50		80	
	Fe (cps)	Pb (cps)	Fe (cps)	Pb (cps)	Fe (cps)	Pb (cps)
f - 20	13521402	130541	32505591	110998	21721820	135661
f	10666177	106671	33975329	211543	268036	5920
f + 20	5191705	25325	498680	8085	351509	35448
f + 50	374706	3111	115959	1908	290794	5722

Com esses parâmetros otimizados, foi possível calcular as composições isotópicas de Pb determinadas por LA-ICP-MS no MPA coletado em Nova Iguaçu. A razão de $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ encontrada foi igual a 1,184 e a razão $^{208}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ foi igual a 2,438. Esses resultados estão dentro da faixa da assinatura isotópica encontrada por Bollhöfer & Rosman (2000) no aerossol do Brasil ($^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ e $^{208}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ se encontram entre 1,141 - 1,184 e 2,416 - 2,442 respectivamente) e também próximos das razões encontradas para a cidade do Rio de Janeiro ($^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ e $^{208}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ se encontram entre $1,162\pm 0,001$ e $2,419\pm 0,001$ respectivamente).

Os resultados satisfatórios indicaram que a técnica LA-ICP-MS pode ser utilizada para determinação da razão isotópica de Pb no material estudado. Futuramente serão estudados filtros amostrados em outras regiões (Bonsucesso, Copacabana, Centro, Botafogo) para identificar fontes de poluição local e global.

5. AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem ao CNPq pelo apoio financeiro dado através das bolsas de iniciação científica e às pesquisadoras D.Sc. Fernanda Veronesi e D.Sc. Maria Inês C. Monteiro.

6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ANDERSON, B.R., GEMMELL, J.B., NELSON, D.R. Lead isotope evolution of mineral deposits in the Proterozoic Throssell Group, Western Australia. **Economic Geology**, v. 97, p. 897-911, 2002.

BOLLÖFER, A., ROSMAN, K.J.R. Isotopic source signatures for atmospheric lead: The Southern Hemisphere. **Geochimica et Cosmochimica Acta**, v.64, p.3251-3262, 2000.

KOMÁREK, M., ETTLER, V., CHRASTNÝ, V., MIHALJEVIC, M. Lead isotopes in environmental sciences: A review. **Environment International**, v.34, p.562-577, 2008.