

Os isótopos e a espectrometria de massas

Por Oscar Vega Bustillos*

Muitos elementos químicos coexistem na natureza com diferentes massas denominadas isótopos. O termo isótopo é usado para descrever átomos de um mesmo elemento, isto é com mesmo número de prótons, porém pode conter número variado de nêutrons. A palavra isótopo provem do grego, "iso" significa "igual" e topos significa "lugar", assim os isótopos de um único elemento ocupam a mesma posição na tabela periódica. A doutora escocesa Margaret Todd sugeriu o nome isótopo em 1913, a pedido do rádio químico inglês Frederick Soddy que ganhou o prêmio Nobel de Química em 1921.

Os isótopos podem ser radiativos ou não radiativos. Os isótopos não radiativos são chamados de isótopos estáveis. Os isótopos radiativos são isótopos que sofrem decaimento radioativo espontaneamente e são capazes de emitir algum tipo de radiação. Os isótopos radiativos transformam-se em outros elementos químicos tal como explicou F. Soddy na transformação do U-238 para Pb-206, que passa por várias etapas de decaimento, emitindo radiação alfa e beta. Cada etapa do decaimento acontece em um tempo específico denominada meia-vida equivalente a um relógio natural. Este fenômeno é usado para datação de eventos naturais. Graças aos estudos da datação por radioisótopos, sabemos que o planeta Terra foi formado há 4,2 bilhões de anos, que os dinossauros desapareceram da face da Terra há 65 milhões de anos e que existem pirâmides do Egito com idade de 4.500 anos.

O primeiro cientista que descobriu a existência dos isótopos foi

J.J. Thomson em 1912. Ele mesmo construiu um espectrômetro de massas e explorou os íons positivos de Neônio, ele descobriu a existência de dois isótopos Ne-20 e Ne-22. Thomson concluiu que alguns átomos do gás Neônio possuem massas maiores que o resto do gás. Este descobrimento incitou seu aluno Francis William Aston à construção de um novo espectrômetro de massas, específico para pesquisar as massas dos isótopos dos elementos químicos conhecidos até então. Aston descobriu que a massa molar do elemento Cloro, representada na tabela periódica com massa 35,45 é na realidade a média ponderada da contribuição de seus isótopos Cl-35 e Cl-37, tendo abundâncias de 76% e 24%, respectivamente. Por este feito, Aston recebe o Prêmio Nobel de Química em 1922.

O estudo da Química é dividido em dois universos: inorgânica e orgânica. Os isótopos tem um papel muito importante nos dois ramos desta Ciência. Na Química Inorgânica é explorado com maiores detalhes os efeitos isotópicos.

Existem vários tipos de espectrômetros de massas comercialmente ofertados para análise de elementos inorgânicos. Os mais conhecidos são:

1) A Espectrometria de Massa com Plasma Indutivamente Acoplado ICP-MS "Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry"; é um método sensível para análise e confirmação de íons metálicos com uma alta faixa dinâmica linear. O ICP-MS é capaz de analisar quase todos os elementos da tabela periódica e pode ser aplicado em soluções, sólidos e gases. Uma configuração típica de um ICP-MS é

mostrada na Figura 1. As amostras, na forma de solução são vaporizadas usando um nebulizador. Amostras na forma sólida são analisadas usando ablação a laser e amostras na forma gasosa são introduzidas diretamente no espectrômetro. Todas as amostras são introduzidas em um plasma de argônio composto de elétrons e íons de argônio carregados positivamente. No plasma que atinge a temperatura de 10.000 K, o material se divide em átomos individuais que perdem elétrons e se tornam íons carregados positivamente (os ânions não são detectados pela ICP-MS). O feixe de íons positivos entra em um analisador de massa quadrupolo, onde os íons são separados de acordo com sua relação massa/carga. O ICP-MS permite análises qualitativas de quase 100 metais em várias matrizes, em um tempo relativamente curto e em concentrações inferiores à 1 parte por 10¹⁵ (1 ppq).

2) A Espectrometria de Massa por Ionização Térmica, TIMS "Thermal Ionization Mass Spectrometry" é uma técnica de caracterização de espectrometria de massa de isótopos altamente sensível. As razões isotópicas de radionuclídeos são usadas para obter uma medida precisa para a análise elementar de uma amostra. A diluição isotópica permite este cálculo. Íons da amostra são formados pelo efeito de ionização térmica. Uma amostra líquida quimicamente pura é colocada num filamento de metal que é então aquecido para evaporar o solvente (Figura 2). A remoção de um elétron da amostra purificada é obtida aquecendo o filamento o suficiente para liberar um elétron, o que consequentemente ioniza os átomos da amostra. Os íons ganham veloci-

dade por um gradiente de potencial elétrico e são focados em um feixe por lentes eletrostáticas. O feixe de íons passa então pelo campo magnético do eletroímã, onde é dividido em feixes de íons separados com base na razão massa/carga.

3) O Espectrômetro de Massas de Íons Secundários, SIMS “Secondary-ion mass spectrometry” é uma técnica utilizada para analisar a composição de superfícies sólidas e filmes finos através da aplicação de “sputtering” na superfície da amostra com um feixe de íon primário, focalizado, coletando e analisando os íons secundários ejetados da mesma. A razão massa/carga destes íons secundários é medida com um espectrômetro de massas a fim de determinar a composição isotópica ou molecular da superfície em profundidades de 1 a 2 nm. SIMS é a técnica de análise mais sensível à superfície, o espectrômetro de massas SHRIMP “Sensitive High-Resolution Ion Microprobe” (Figura 3) é dedicado para análises de geocronologia podendo medir abundâncias isotópicas em minerais a uma escala de 30 micrômetros. A Geologia da Universidade de São Paulo USP possui o referido analisador.

As vantagens do ICP-MS comparadas com o TIMS e SIMS são: A versatilidade de utilizar diferentes matrizes e estados físicos, graças à tocha plasma como fonte de íons. Rapidez de concretizar um ciclo analítico desde a preparação da amostra até a leitura dos espectros de massas.

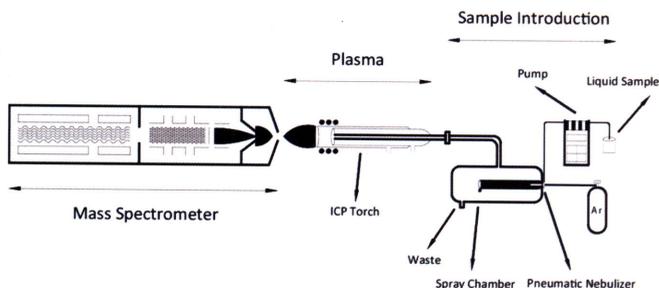
A vantagem do TIMS, comparada com o ICP-MS é na maior exatidão de medidas isotópicas tornando este espectrômetro um referencial para matérias.

A vantagem do SIMS comparada com o ICP-MS é na maior reprodutibilidade das análises, já que por ablação de Laser utilizado no ICP-MS a amostra é destruída no local de coleta, no caso do SIMS a amostra não é destruída podendo repetir várias vezes a análise da mesma amostra além da robustez analítica.

As desvantagens dos três espectrômetros de massa em discussão são: Elevado custo dos analisadores e da manutenção. Exige um grande espaço a ser ocupado por estes espectrômetros, devendo os laboratórios manter uma elevada limpeza para evitar interferentes nas análises. Exige-se também, analistas com excelente treinamento para atingir resultados consistentes.

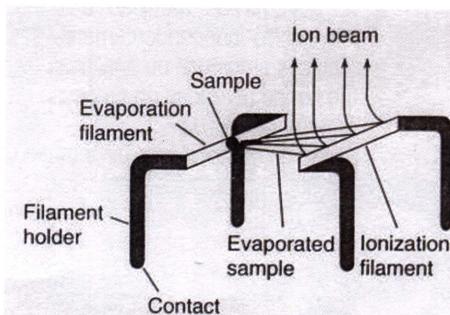
Referências Bibliográficas

- Walczyk, T. TIMS versus multicollector-ICP-MS: coexistence or struggle for survival? *Anal. Bioanal. Chem.* (2004) 378 : 229–231.
- Taylor, H. *Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry*. Academic Press. 2001.
- Moraes, N.M.P. Aplicação e avaliação da técnica de diluição isotópica por espectrometria de massas na determinação de elementos de Terras Raras em materiais geológicos. Tese IPEN 1988.



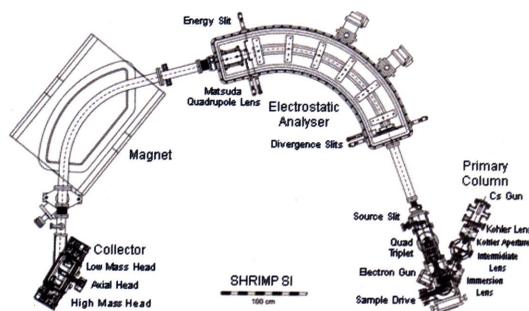
Fonte: Research Gate

Figura 1. Diagrama esquemático do Espectrômetro de Massa com Plasma Indutivamente Acoplado (ICP-MS)



Fonte: Research Gate.

Figura 2: Diagrama esquemático da fonte de íons com duplo filamento utilizada na Espectrometria de Massa por Ionização Térmica TIMS



Fonte: Australian Scientific Instruments.

Figura 3: Diagrama do espectrômetro de massas SHRIMP “Sensitive High-Resolution Ion Microprobe”

***Oscar Vega Bustillos**
 Pesquisador do Centro de Química e Meio Ambiente CQMA do Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares IPEN/CNEN-SP
 55 11 3133 9343
 ovega@ipen.br
 www.vegascience.blogspot.com.br

