

Nos últimos anos, a microsonda eletrônica vem adquirindo grande popularidade e centenas delas encontram-se presentemente em operação nos mais diversos lugares do mundo.

In the recent years, the electron microprobe has acquired a great popularity, and hundreds of microprobes are, at present, in operation in various parts of the world.

PRINCÍPIOS E APLICAÇÕES DA MICROSSONDA ELETRÔNICA

Recebido para publicação em 10/4/1973

CELSO DE BARROS GOMES e VICENTE ANTONIO VITÓRIO GIRARDI,
Instituto de Geociências da Universidade de São Paulo

Introdução

Nos últimos anos, a microsonda eletrônica (electron probe microanalyzer, electron microprobe, microprobe, probe, microanalyzer a sonde électronique, elektronenmikrosonde, mikrosonde etc.) vem adquirindo grande popularidade e centenas delas encontram-se presentemente em operação nos mais diversos lugares do mundo. O extraordinário êxito alcançado pela técnica deve-se sobretudo à sua grande versatilidade, permitindo a resolução de problemas ligados a vários campos de atividade científica: geologia, metalurgia, física do estado sólido, biologia, odontologia etc.

O objetivo primordial da microsonda consiste em fornecer informações quantitativas sobre a composição química de pontos ocupando volumes de ordem de alguns microns cúbicos. Raios X, radiação do característico, são gerados como resultado do bombardeio do espécime por um feixe de elétrons, sendo sua intensidade uma função linear da concentração aproximadamente. A técnica, de caráter não destrutivo para a quase totalidade de suas aplicações, permite também a visualização do material ao tempo de sua análise, possibilitando dessa forma a correlação direta entre a morfologia da amostra e sua composição química.

A história da microsonda remonta, em realidade, há quase meio século com os trabalhos de Moseley (1913, 1914). Coube a esse autor,

demonstrar que quase todos os elementos da tabela periódica podem ser identificados por meio da radiação do característico dos raios X, usando-se espectrômetros. Em adição ao espectro do contínuo, cada elemento emite linhas definidas para determinados valores de comprimento de onda, cuja intensidade é proporcional à concentração do elemento na mistura. Contudo, foi somente na década de 50, graças aos trabalhos executados por Castaing (1951), que os princípios estabelecidos por aquele autor tornaram-se praticáveis numa microescala, com o desenvolvimento de técnicas permitindo a focalização dos elétrons em áreas muito pequenas, bem como a detecção, com grande eficiência, da fraca radiação por elas gerada. A descrição do primeiro instrumental encontra-se em Castaing e Guinier (1950), todavia, muito da discussão relativa aos aspectos teóricos da técnica, sua filosofia e princípios básicos, foram apresentados por Castaing (1951) em sua tese de doutoramento.

Quase ao mesmo tempo, trabalho independente, visando contudo ao mesmo objetivo, vinha sendo realizado na Rússia por Borovskii e seus colaboradores (Borovskii, 1953; Borovskii e Ilin, 1956; citação em Keil, 1967).

Desde 1956, um número crescente de instrumentos vem sendo produzido em todo o mundo e, presentemente, há pelo menos 12 companhias, distribuídas pelo Japão, Estados Unidos da América, Inglaterra, França e Rússia, ocupando-se de sua fabricação.

Na sua forma mais simples, como assinalado por Long (1967), a microsonda consiste em um sistema elétron-óptico responsável pela focalização do feixe eletrônico na superfície do espécime em áreas com diâmetro de 1 micron ou menos, uma platina onde o espécime e os padrões são montados, um microscópio possibilitando a escolha e observação da área a ser examinada e um ou mais espectrômetros destinados à seleção e à medição da intensidade da radiação do característico dos elementos a serem determinados. Em adição ao feixe eletrônico estático desenvolvido por Castaing (1951), acrescentou-se também o refinamento da varredura, a qual permite que a distribuição dos elementos selecionados na superfície da amostra seja mostrada como uma imagem ampliada na tela de um tubo de raios catódicos.

Informações sobre a técnica encontram-se nos trabalhos de Wittry (1963), Duncumb (1967), Keil (1967), Long (1967), Heinrich (1968a) e Sweatman e Long (1969).

Princípios e instrumentação

Na microsonda, a incidência de um feixe eletrônico finamente focalizado sobre uma superfície polida de rocha ou mineral provocará a formação de raios X, como resultado da interação de elétrons de alta energia com os átomos dos elementos presentes na amostra. Com o auxílio de espectrômetros de raios X, essa radiação do característico é então analisada relativamente ao comprimento de onda e à intensidade (Fig. 1). Segundo Castaing (1951), a intensidade de uma dada linha A_{λ} do característico de raios X de um elemento A é proporcional à concentração do elemento A no mineral. Dessa forma, uma análise poderá ser feita simplesmente comparando-se a intensidade da leitura de uma linha do característico A_{λ} obtida a partir do espécime de composição desconhecida com a intensidade da leitura da mesma linha de um padrão com concentração conhecida de A. Numa primeira aproximação, concentrações e intensidades de linhas do característico acham-se relacionadas de acordo com a equação:

$$C_A = C_P \times \frac{I_A}{I_P} \quad \text{onde } A = \text{espécime e } P = \text{padrão}$$

Contudo, essa relação é válida somente para as condições desfavoráveis em que a amostra e o

padrão apresentam similaridade para valores médios de número atômico. As intensidades das linhas deviam-se consideravelmente dos valores reais dada a interação dos elétrons e raios X com os átomos da amostra. Dessa forma, em trabalhos quantitativos, a exigir grande precisão, torna-se imperativo efetuar correções para diversos fatores, a saber, o número atômico, a fluorescência secundária etc.

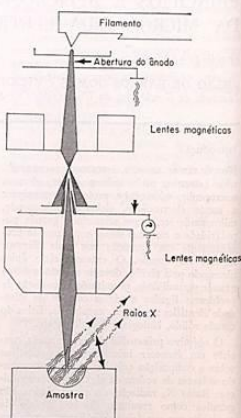


Fig. 1. Princípio da microsonda eletrônica. O feixe de elétrons produzido no revólver (filamento) é reduzido em tamanho e focalizado na amostra com a ajuda de duas lentes eletromagnéticas. Os raios X gerados pela incidência do feixe são analisados posteriormente segundo o comprimento de onda e a intensidade por meio de cristais curvos.

A microsonda consiste essencialmente em 5 componentes básicos (Figs. 1 e 2), variando no entanto a maneira pela qual alguns desses

elementos estão arranjados nos diversos modelos existentes.

1. Sistema elétron-óptico

Este sistema consta de um revólver eletrônico, gerando um feixe de elétrons com voltagens compreendidas entre 5-50 kV, que é focalizado na superfície do material a ser analisado através de, pelo menos, duas lentes eletromagnéticas. As superiores são responsáveis pela redução do diâmetro do feixe, originalmente da ordem de 50 microns, bem como controlam a corrente do espécime através de aberturas apropriadas. As inferiores reduzem ainda mais o tamanho do feixe, servindo também para a sua focalização na amostra. A



Fig. 2. Vista de um laboratório de microsonda eletrônica. O instrumento é um EMX-SM da Applied Research Laboratories. Da direita para esquerda: unidade geradora de energia; unidade espectrométrica com revólver eletrônico (tipo), lentes magnéticas, três espectrômetros, platina para amostra e microscópio óptico; sistema de amplificação com dois osciloscópios para o registro de imagens de varredura, parte eletrônica associada aos detectores, registro gráfico de dados etc. Equipamento similar acha-se em fase de instalação junto ao Instituto de Geociências da Universidade de São Paulo.

forma destas últimas lentes é particularmente importante, tendo-se em vista a diminuição da influência causada pela aberração esférica. O revólver consiste em um filamento de tungstênio, mostrando a forma de V, um cátodo ("Wehnelt cylinder"), uma placa de ânodo e pequenas aberturas permitindo a passagem do feixe. A fim de se ter uma corrente de emissão estável, o sistema conta também com um resistor de polarização. Um aumento na corrente do filamento acarreta um aumento na corrente de emissão até que esta atinja o platô de saturação (Fig. 3). Por causa da ação do resistor de polarização, qualquer mudança posterior na corrente do filamento não afetará a corrente de emissão.

O sistema contém ainda placas de deflexão, permitindo a varredura do feixe eletrônico sobre uma área pré-selecionada da amostra.



Fig. 3. Diagrama esquemático relacionando corrente de emissão e corrente do filamento. Para melhor performance e estabilidade, o revólver deve ser operado com a corrente do filamento atingindo o início do platô de saturação.

2. Microscópio óptico e platina de amostras

Um dos componentes básicos da microsonda, de importância fundamental nos programas ligados ao campo das ciências geológicas, consiste no microscópio óptico. Este, deve ser de boa qualidade, pois, na maior parte das vezes, torna-se indispensável distinguir as diferentes fases que serão objeto de análise, o que pode ser feito através de mudanças de cor ou de propriedades ópticas dos minerais. Em geral, o microscópio é dotado de grande abertura numérica, resolução alta da ordem de pelo menos 1 micron, além de permitir a observação das fases em luz transmitida, refletida ou mesmo polarizada. A exceção de alguns instrumentos (por exemplo, Modelo 400 da Materials Analysis Company), onde o sistema de luz é do tipo-reflexão, os demais possuem um sistema de luz que utiliza objetivas do tipo-reflexão.

A platina serve para abrigar as amostras e traz-las sucessivamente para o local de análise sem qualquer quebra do vácuo. A sua situação relativamente ao feixe eletrônico é variável, prevalecendo, no entanto, a disposição vertical. A platina pode acomodar várias amostras, com dimensões mínimas de 2,5 cm de diâmetro e 1,2 cm de altura aproximadamente. É dotada de dispositivos que permitem a translação do espécime, com precisão da ordem de, pelo menos, 1 micron em duas direções perpendiculares, bem como a sua rotação em torno de eixo óptico. Os movimentos

podem ser registrados, permitindo assim o retorno a qualquer ponto analisado se necessário. Dispositivos especiais possibilitam também o deslocamento automático do espécime, mantido constante e precisamente fixado, que pode ser de um ou mais microns ao longo das direções de translação X e Y.

3. Sistema óptico de raios X

O sistema de detecção dos raios X consiste em um espectrômetro aliado a um contador proporcional e equipamento eletrônico auxiliar. Os espectrômetros de raios X empregados na análise com as microsondas são invariavelmente do tipo cristal-curvo e baseiam-se no fato que, para fins práticos, a fonte de raios X deve ser tomada com um verdadeiro ponto. O cristal e detector estão arranjados de maneira tal que, para todos os ângulos efetivos de reflexão, os raios X difratados são dirigidos para o detector. Há, essencialmente, quatro diferentes arranjos geométricos para amostra-cristal-detector. O espectrômetro cristal pode ser do tipo transmissão, usado principalmente para a radiação de comprimento de onda curto, ou então, refletido. Os cristais empregados são do tipo Johon (curvo somente) ou Johansson (curvo e desgastado). Este, como evidenciado na Fig. 4, ajusta-se perfeitamente num círculo de Raio R ("Rowland circle"), colocando em

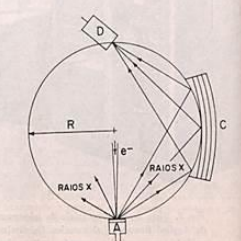


Fig. 4. Diagrama esquemático de um cristal curvo do tipo Johansson. O cristal C ajusta-se a um círculo de raio R colocando em contato a amostra A e o detector D.

contato amostra e detector. A montagem é conseguida mediante o encurvamento do cristal segundo um raio 2R e o desgate posterior de sua superfície para um raio R.

O número de espectrômetros é variável, por exemplo, o EMX-SM, da Applied Research Laboratories, tem 3, enquanto que o Microscan 5, da Cambridge, possui apenas 2. Para alguns modelos, caso particular deste último, existe também a possibilidade de contar-se com mais um espectrômetro que é oferecido como item opcional. Cada espectrômetro acha-se equipado, em média, com dois cristais, que podem ser trocados facilmente sem qualquer interrupção no vácuo. As combinações diversas dos cristais analisadores disponíveis presentemente (LiF, ADP, KAP, PET, SiO₂, NaCl etc.) possibilitam a cobertura completa para o campo de variação de comprimento de onda compreendido entre 1 — 94 Å. Presentemente, elementos de número atômico inferior a 12 (Na, P, O, X, C, B e, por vezes, Be) podem ser dosados sem dificuldades, graças sobretudo ao emprego de cristais especiais (Barium stearate, Lead stearate decanoate, RAP etc.) e contadores proporcionais contando com janelas ultrafinas de material transparente (Mylar, Be, Al etc.) e fluxo contínuo de gás (P-10, mistura de 90% de Argônio e 10% de Metano).

4. Sistema de vácuo

A fim de evitar-se a perda de intensidade dos raios X, o instrumental conta com um sistema de vácuo que atinge câmara de amostra e o conjunto elétron-óptico e óptico. O sistema contém uma ou mais bombas mecânicas e uma bomba de difusão, fornecendo pressão de trabalho da ordem de menos de 5x10⁻⁸ mm Hg. Válvulas automáticas evitam eventuais contaminações causadas por interrupção no fornecimento de energia elétrica. É desejável também que a câmara de amostra seja isolada dos demais componentes atingidos pelo vácuo por meio de uma válvula automática, possibilitando com isto a troca de amostra sem qualquer quebra no sistema.

5. Sistemas de amplificação e leitura

Os sinais obtidos nos detectores são duplamente amplificados, a princípio uma vez moderada, e registrados, ora numa tela de osciloscópio, ora num gráfico com sinais integrados, ou mesmo, em contadores eletrônicos,

que contam o número de pulsações num intervalo de tempo previamente fixado. Os dois primeiros métodos são utilizados principalmente para trabalhos de natureza qualitativa, enquanto que o segundo se aplica às análises quantitativas. Os dados constantes dos contadores eletrônicos são automaticamente impressos num teletipo para avaliação manual, podendo, no entanto, serem simultaneamente registrados em fitas magnéticas para fins de computação.

Preparação das amostras

No campo das geociências, o procedimento não apresenta dificuldades, seguindo, em linhas gerais, o mesmo empregado na preparação de seções delgadas e polidas. Contudo, devem ser tomadas cuidados especiais a fim de que a seção seja limpa, desprovida de relevo e intencionalmente polida. Seções delgadas polidas são as mais funcionais, por oferecerem condições de trabalho, seja em luz transmitida, seja em refletida. Por causa do hábito do Canadá possuir pressão de vapor alta, o seu uso é desconhecível na tarefa de fixação do material na lâmina, sugerindo-se a sua substituição por resina "epoxy" ou mesmo araldite. "Lakeside" 70 tem-se mostrado também conveniente por se tornar mole durante o processo de polimento.

De um modo geral, as amostras para metalurgia são preparadas usando-se as técnicas metalográficas amplamente difundidas na literatura. Um acalento final com pasta de diamante de 1/4 de micron é satisfatório. Exige-se cuidado especial para o relevo da amostra, que deve ser mantido o mínimo possível.

Preparam-se as amostras biológicas como as seções delgadas, empregando-se técnicas histológicas padronizadas. O uso de processos de coloração é exigido apenas para os casos específicos. Como resultado das propriedades físicas dos espécimes biológicos, as seções delgadas devem ser montadas sobre uma base adequada, capaz de proporcionar condutividades térmica e elétrica.

Desde que muitos materiais não são bons condutores de eletricidade e, consequentemente, geram carga elétrica uma vez submetidos ao bombardeio de elétrons, faz-se necessário cobrir as seções com pequena película, de espessura compreendida entre 100-1000 Å, de

material condutor (carbono, cobre, ouro etc.) obtido pela evaporação no vácuo. Mais comumente, emprega-se carbono, pois esse elemento reúne um conjunto de qualidades favoráveis, a saber: transparência na espessura mencionada, baixa absorção de elétrons ou raios X de comprimento de onda pequeno, facilidade de remoção, determinação rara em espécies mineralógicas. É também aconselhável aplicar-se uma tinta condutora (emulsão de prata, por exemplo) com o propósito de colocar a amostra e o porta-amostra em perfeito contato elétrico.

Análise qualitativa

Por meio do sistema de varredura, ou então, utilizando-se feixe de elétrons estático, é possível ter-se análises qualitativas ou mesmo semi-quantitativas dos elementos existentes numa amostra.

O sistema de varredura permite a obtenção de imagens eletrônicas dos minerais, como resultado da existência dos elétrons retroespalhados, e da radiação de raios X. A partir dessas imagens, pode-se obter a distribuição dos elementos nos minerais, informações semi-quantitativas sobre a sua composição, topografia da amostra, assim como verificar-se a presença de interseccionamentos, estruturas zonadas ou outras feições texturais.

Usando-se o feixe eletrônico estático é possível determinar-se os elementos presentes na substância a ser analisada, o que é conseguido variando-se os ângulos 20 nos espectrômetros. A presença dos elementos será registrada pelos sinais emitidos pelos detectores.

Análise quantitativa

Como observado anteriormente, a relação

$$C_A = C_P \times \frac{I_A}{I_P} \text{ somente é válida para as condições ideais em que o espécime e o padrão possuam número atômico semelhante. Em caso contrário, os resultados devem ser necessariamente corrigidos por fatores diversos, o que, atualmente, vem sendo feito com o auxílio de vários programas de computação. Recentemente, Beaman e Issai (1970) fizeram uma avaliação crítica dos diversos programas existentes, em número de 40, acreditando-se que atualmente esse total já tenha se elevado.}$$

Como padrão, usam-se elementos puros, compostos minerais ou mesmo artificiais. Tendo-se em vista que muitos elementos puros são prontamente disponíveis, o método é muito atraente e, conseqüentemente, aplicável para os mais diversos problemas. Deve-se porém lembrar que há muitas imprecisões nas fórmulas destinadas à correção teórica das intensidades de raios X, causando, por vezes, erros de mais ou menos 5% para as quantidades presentes (Ziebold e Ogilvie, 1963; Duncumb e Shelds, 1963). Outros erros podem resultar de imprecisões em importantes constantes nas fórmulas, caso, por exemplo, dos coeficientes de absorção de massa (Heinrich, 1966). Os efeitos dessas imprecisões assumem grande importância quando as intensidades lidas num padrão constituído por um elemento puro são comparadas com intensidades medidas num constituinte contendo apenas pequena porcentagem desse elemento (Keil, 1967). Dessa forma, com o objetivo de reduzir a extensão das correções teóricas, é desejável que a composição do padrão seja, tanto quanto possível, próxima da composição do material analisado.

A necessidade de correção dos dados, exceção feita ao desvio, pode ser eliminada totalmente com a utilização de curvas de calibração construídas com base em dados provenientes de padrões, composto mineral ou artificial, mostrando variação na composição (caso, por exemplo, de soluções sólidas). Deve ser lembrado, contudo, que as condições instrumentais precisam ser mantidas uniformes durante todo o trabalho analítico. Um exemplo do emprego da curva de calibração para a determinação do conteúdo de CaO de plagioclásios é fornecido na Fig. 5, extraída de Gomes (1971).



Fig. 5. Curva de calibração de CaO para plagioclásios. Contam também a figura amostras representativas dos anfibólios do Jaraguá (Gomes, 1971).

A escolha do padrão é, obviamente, de grande importância, sendo várias as condições exigidas para que ele seja tomado como tal: a) homogeneidade química; b) composição química bem estabelecida; c) ausência de contaminação provocada por inclusões ou lamelas de exsolução; d) comprovada estabilidade ao feixe eletrônico.

Comparadas as intensidades obtidas no padrão e no mineral, deve-se então proceder às várias correções. De forma bem sucinta, citaremos em seguida os vários fatores de correção.

1. Número atômico

O efeito do número atômico, também chamado fator gerador, pode ser definido da seguinte maneira: se um mineral contém um elemento X, cuja concentração numa matriz de outros elementos deve ser medida, algumas interações ocorrerão com os átomos de X, sendo que uma porcentagem deles dará origem a uma radiação do característico. Os elementos de número atômico baixo têm um grande número de elétrons orbitais por unidade de massa e absorvem grande quantidade de energia disponível. Essa absorção diminui à medida que aumenta o número atômico. Portanto, tomando-se esse fator isoladamente, resultaria que a intensidade da radiação do característico dada pelo elemento X numa matriz contendo elementos de número atômico baixo seria menor do que a intensidade da radiação medida se o elemento X, exibindo a mesma concentração, estivesse numa matriz composta de elementos de número atômico alto.

Por outro lado, existem elétrons que sofrem deflexões na superfície do espécime e, por isso, escapam carregando com eles energia que seria utilizável para a produção de raios X. A quantidade dos elétrons que sofrem tal desvio cresce com o aumento do número atômico dos elementos atingidos. Portanto, numa matriz "pesada", ou seja, constituída por elementos com número atômico elevado, haverá maior quantidade de elétrons retroespalhados do que numa matriz "leve".

A menos que esses dois fatores, ou seja, absorção de energia e retroespalhamento, se anulem, ter-se-á o efeito do número atômico.

2. Absorção atômica

Os raios X gerados na superfície da amostra devem caminhar do ponto de sua origem

até os espectrômetros, onde são registrados. Durante esse caminho, eles podem ser parcialmente absorvidos em virtude da interação com átomos da amostra, seja com átomos do elemento que emite a radiação, seja com átomos de outros elementos presentes. Portanto, a intensidade dos raios X que finalmente atinge os detectores se vê, assim, reduzida em sua magnitude (Keil, 1967).

Os principais fatores que afetam a quantidade de absorção são o número atômico dos elementos existentes na matriz, o ângulo de emergência do feixe eletrônico da microsonda e a voltagem utilizada. O ângulo de emergência do feixe eletrônico varia com a natureza do equipamento, passando assim de 20° no MS 46 da CAMECA a 75° no Microscan V da Cambridge. No caso particular do EMX-SM da Applied Research Laboratories, ele é de 52,5°.

Quanto maior for esse ângulo, menor será o efeito da absorção, pois os raios X caminharão menos dentro da amostra. Para a análise dos minerais mais comuns formadores de rochas, é recomendável o emprego de aparelhos com alto ângulo de emergência, pois tais minerais são em geral constituídos de elementos relativamente leves, para os quais as correções para absorção são altas. A absorção aumenta assim com a diminuição do número atômico dos elementos, bem como com a elevação do potencial de aceleração. Este último fato resulta da interdependência existente entre a penetração dos elétrons, sua energia e a densidade da substância analisada, fatores que, por sua vez, determinam a profundidade média da produção de raios X e, portanto, a extensão da absorção.

3. Fluorescência secundária

Fluorescência secundária pode ser causada por radiação do característico e contínuo de raios X. Ambos aumentam a intensidade dos raios X observados, tornando-se assim necessário proceder à subtração da quantidade decorrente da fluorescência.

A) Fluorescência causada por radiação do característico

Fluorescência secundária, originada por radiação do característico, ocorre quando o comprimento de onda da linha do característico de um dos elementos que acompanham o elemento analisado na amostra é menor do que o limite

de absorção do elemento analisado. Nas ligas metálicas, essa correção pode ser muito importante, porém em silicatos e óxidos, em razão do efeito diluente do oxigênio e também a combinação dos vários elementos nos minerais, o aumento de intensidade provocado por esse fator é relativamente pequeno.

B) Fluorescência secundária causada por radiação do contínuo

A explicação teórica para a fluorescência do contínuo não é tão clara, sendo seu cálculo consideravelmente mais complicado do que no caso anterior em virtude da excitação não ser produzida por um comprimento de onda específico, mas sim por radiação cobrindo um campo onde se enquadram vários comprimentos de onda. Além disso, é difícil separar-se, experimentalmente, a magnitude da fluorescência da dos efeitos provenientes do número atômico e da absorção atômica.

4. Desvio

Desvio nas intensidades medidas prende-se, sobretudo, ao encurvamento do filamento durante o trabalho analítico. Comumente ele é calculado interpolando-se linearmente as duas determinações efetuadas nos padrões, antes e depois de se medir o mineral analisado. Após o aquecimento inicial do filamento, que poltoma uma ou duas horas, o desvio pode ser mantido abaixo de 1% por hora.

5. Mudança do comprimento de onda

O comprimento de onda de uma linha de característico de raios X pode ser afetado pelo tipo de ligação química e da valência da partícula elementar que lhe deu origem. No entanto, em termos práticos, esse fator pode ser tomado como desprezível para linhas de comprimento de onda inferior a 1 Å, isto é, linhas X de elementos com número atômico maior ou igual a 18. Contudo, para valores acima desse limite, mudanças de posição, intensidade e forma do pico podem ser responsáveis por variações de 10 a 20% ou mais na sua intensidade. Assim, quando se cogita do emprego de padrões com composição diferente à do mineral objeto de análise, faz-se necessária uma avaliação prévia da magnitude dos erros advindos desse fator, particularmente no caso de elementos leves. Sweetman e Long (1969) demonstraram que a medida da intensidade da linha Al K $\alpha_{1,2}$ em epidoto, empregando-se

metal puro como padrão, fornecem erros da ordem de 8%, pois a posição do arco 2 θ do metal difere claramente da posição para o silicato. Essa correção, portanto, pode ser eliminada desde que se use padrão com composição e estrutura semelhantes às do mineral analisado.

6. Tempo morto

É o intervalo de tempo em que o sistema, após uma pulsão, deixa de responder à seguinte. Os contadores e partes eletrônicas associadas são a sua causa principal. Para um tempo morto inferior a 10 micro-segundos a verdadeira contagem pode ser assim calculada:

$$N = \frac{N'}{1 - N'\tau}, \text{ onde } N \text{ é o verdadeiro número de}$$

contagens e τ é o tempo morto em segundos. A importância dessa correção pode ser ilustrada pelo exemplo seguinte: para um τ de 10 micro-segundos e uma contagem observada de 10 000/segundos, o verdadeiro número (N) é de 11 111, equivalendo assim à aplicação de uma correção de mais de 11%. Atenção especial deve ser dada aos casos em que se comparam contagens muito altas, fornecidas pelo padrão, por exemplo, com as muito baixas, provenientes do material em análise, portador de baixa concentração no elemento pesquisado. O efeito do fator pode ser atenuado, mantendo-se as contagens abaixo de 5 000/segundos.

7. Radiação de fundo

Na análise por microsonda, a radiação de fundo é provocada principalmente pela radiação do contínuo que se origina quando os elétrons de alta energia atingem determinado alvo, perdendo assim sua energia em razão da desaceleração (Keil, 1967). Radiação do contínuo é sempre produzida quando se usam elétrons para excitar raios X do característico, sendo sua intensidade função direta do potencial de aceleração, da corrente do feixe de elétrons e do número atômico médio do seu alvo. De um modo geral, ela aumenta proporcionalmente com a elevação desses parâmetros.

A radiação de fundo deve ser determinada separadamente no padrão e na amostra, a menos que ambos possuam composição idêntica. Cuidados especiais devem ser tomados quando são medidas baixas concentrações, pois erros na determinação podem afetar de maneira apreciável a precisão da análise.

Aplicações

1. Campo das geociências

Faz-se às principais características da técnica (não destrutiva, determinação "in situ", exigência de pequena quantidade de material, observação do material ao tempo da análise etc.) e mereço sobretudo do êxito alcançado junto ao programa das rochas lunares, a microsonda vem adquirindo enorme popularidade no setor das ciências da terra, tendo-se mesmo tornado um instrumental indispensável aos laboratórios mais bem dotados.

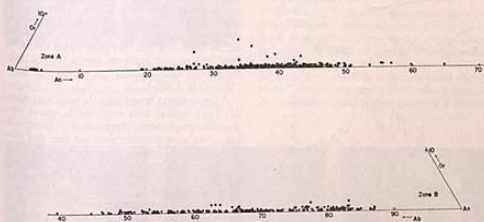


Fig. 6. Composição química de plagioclásios, expressa em termos dos componentes ortoclásio, albíta e anortita, dos anfibólios do Jaraguá (Gomes, 1972).

Em razão da incidência pontual do feixe eletrônico, seu pequeno diâmetro, e da facilidade de contar-se com dispositivos permitindo o deslocamento constante da amostra para novas posições de análise, a técnica é de extraordinária importância no estudo de estruturas zonadas em minerais. A Fig. 7, extraída de Gomes (1969), mostra um exemplo dessa aplicação, envolvendo o estudo da feição em granadas titaníferas das rochas alcalinas de Itapirapua, São Paulo.

A impraticabilidade da separação mecânica de pequenas lamelas exsolvidas em minerais impediu, no passado, um estudo melhor dessa feição textural. Contudo, com o advento da microsonda, muita coisa vem sendo e deverá ser feita em torno desse assunto.

Uma das aplicações mais interessantes da técnica no campo das geociências prende-se

às aplicações nesse campo voltam-se, na sua maior parte, a trabalhos visando a obter análises quantitativas para efeito de caracterização mineralógica. No tocante à identificação de novos minerais, Keil (1967) faz menção à existência, na oportunidade, de mais de 30 espécies descritas com o auxílio da técnica.

Para minerais já conhecidos, um número inestimável de novos dados vem sendo progressivamente obtidos, servindo bem para ilustrar tal fato os trabalhos recentes de Gomes (1971, 1972), onde são fornecidas 491 análises químicas de plagioclásios dos anfibólios da região do Jaraguá, São Paulo (Fig. 6).

Um fenômeno de citóto-luminescência. Sob o bombardeio efetuado por elétrons de alta energia, muitos minerais adquirem luminescência no espectro visível da luz, permitindo assim o seu pronto reconhecimento, bem como o estudo de variações porventura existentes na sua composição. O fato ganha ainda mais importância se se atentar para o fato que a fase mineralógica pode ser observada, sob o efeito do bombardeio, através do microscópio óptico existente no equipamento. Um exemplo serve bem para ilustrar a importância dos elementos menores em minerais com respeito ao fenômeno de citóto-luminescência visível da luz. A estatística de estatística acidentais e de estatística conditadas apresenta luminescência verde-linha quando esse mineral contém algumas centenas de ppm de Mn, enquanto que a estatística desprovida de Mn possui luminescência azul clara (Keil, 1967).

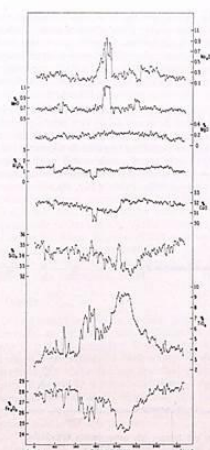


Fig. 7. Seção transversal ao longo da linha AB de cristal zonado de melanita. (Gomes, 1969). Chama particularmente a atenção a interdependência existente entre os teores de SiO_2 , TiO_2 e Fe_2O_3 .

Outras aplicações incluem fenômenos de difusão e de linhas de grãos, objeto de estudos em meteoritos, principalmente os de ferro, composição química de minerais coexistentes, comportamento geoquímico de elementos em minerais, análises modais de rochas de granulização fina, determinação de parâmetros da célula unitária de minerais, composição química por-meinorada de material cósmico como meteoritos, tektitos, poeira cósmica etc.

2. Outros campos

A metalurgia é tida como o campo pioneiro para fins de pesquisa com a microsonda, ca-

bendo a Castaing (1951) demonstrar, pela primeira vez, a potencialidade do método na resolução de alguns de seus problemas. Nos anos subsequentes, a técnica foi empregada em diversos outros programas, envolvendo difusão em ligas binárias, análise de precipitados, concentrados e inclusões, identificação de fases, determinação da solubilidade de sólidos, estudos de oxidação e corrosão etc. A literatura abrangendo as possíveis aplicações é vasta, com alguns trabalhos de revisão proporcionados por Heinrich (1963, 1968b).

Como metais e ligas são bons condutores de calor e de corrente elétrica, eles sofrem pouco ou mesmo nenhum dano estrutural em decorrência do impacto de um feixe eletrônico de intensidade baixa. Dessa forma, variações na composição da área irradiada, tão comuns em outros materiais, não são observadas em alvos metálicos, o que faz com que a técnica seja de grande aplicabilidade no estudo das ligas (Heinrich, 1968b).

A importância tecnológica da microestrutura das ligas acha-se bem estabelecida, como evidenciado por extensa literatura, e o sistema de varredura vem demonstrando ser uma das ferramentas mais eficazes na sua investigação. Inúmeros problemas analíticos podem ser resolvidos com a utilização de imagens de varredura, capazes por si só de oferecer informações quanto à natureza de materiais estranhos aprisionados durante os processos metalúrgicos, a topografia da amostra examinada, a distribuição dos elementos presentes na amostra etc. A Fig. 8, relativa à análise de uma liga de aço de base níquel mostrando a distribuição do W e do Mo, serve para ilustrar tal fato.

Em decorrência da pequena densidade de muitos espécimes biológicos, a exigência de condições especiais de operação, traduzidas em valores baixos para o potencial de aceleração e corrente da amostra, os dados analíticos anteriormente obtidos com a microsonda eram sempre passíveis de limitação. Mais recentemente, estudos vêm demonstrando que seções delgadas montadas sobre um substrato adequado podem proporcionar dados razoáveis uma vez satisfeitas as condições acima. A Fig. 9, retirada do trabalho de Dryer (1966), mostra os resultados positivos conseguidos a partir de imagens de retroespalhamento das células do sangue de um *Amphiuma*, uma salamandra gigante encontrada no sudeste dos Estados Unidos da América. As imagens obtidas para as concentrações de P, S, Na, K e Cl indicam

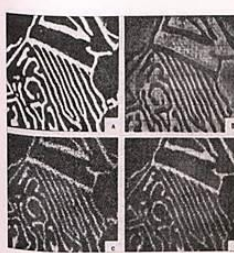


Fig. 8. Imagens de retroespalhamento (A) e de raios X (B) de uma liga de aço de base níquel mostrando a distribuição do nióbio (C) e do molibdênio (D). Aumento 800 X, $\mu/\text{cm} = 12,5$.

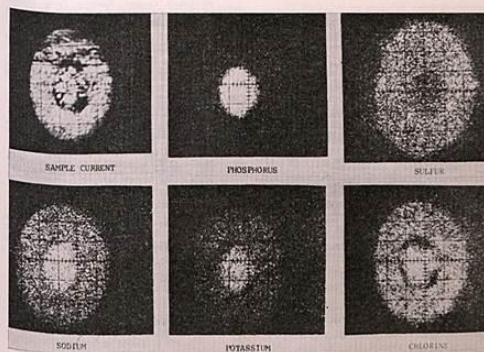


Fig. 9. Imagens de retroespalhamento da célula do sangue de um *Amphiuma* (Dryer, 1966).

que a distinção entre o núcleo e o citoplasma pode ser facilmente estabelecida nas células maiores. Evidenciam também, de forma nítida, que o núcleo das células acha-se enriquecido em P e empobrecido em S, enquanto que os demais elementos apresentam distribuição razoavelmente uniforme.

A técnica do retroespalhamento vem sendo aplicada para os mais diversos fins, merecendo registro, no campo da botânica, os trabalhos de Lünch e Schwander (1960) e Rasmussen *et al.* (1968). Estes últimos autores procederam a uma interessante investigação envolvendo a distribuição e localização dos elementos Al, Ca, P e K em raízes de milho.

Em adição à pequena densidade das amostras biológicas, principalmente tecidos moles, fruto de seu elevado teor em água, com valores ao redor de 75%, a grande heterogeneidade do espécime típico e sua composição química peculiar, se comparada à exibida pelos padrões usuais, constituem sérios obstáculos à obtenção de resultados quantitativos precisos a despeito

do considerável progresso observado nas condições de instrumentação nos últimos anos. Contudo, há uma classe de espécimes biológicos que não é atingida pelas restrições apontadas acima, tendo mesmo sido objeto de intensa pesquisa com a microsonda. Esta diz respeito às porções mineralizadas de ossos e dentes, que são portadoras das mesmas propriedades gerais tão comuns aos minerais.

Uma das pesquisas mais interessantes nesse setor foi a realizada por Eick *et al.* (1970) com o propósito de determinar diferenças no aspecto topográfico de superfícies cortadas de dentes, bem como identificar quimicamente os resíduos dessas superfícies.

Anteriormente, Eick *et al.* (1969) procederam a investigações envolvendo estudos analíticos e análises morfológicas de superfícies cortadas de dentes, da dentina peritubular em dentes de pessoas jovens e do cimento e tecidos adjacentes. Estes trabalhos permitiram uma correlação estreita entre a morfologia da dentina, o cimento e os tecidos adjacentes com a sua composição química, expressa em termos dos teores em Ca, P e Mg.

Bibliografia

1. Beaman, D.R. e Isasi, J.A., 1970. A critical examination of Computer Programs used in quantitative electron microprobe analysis. *Anal. Chem.*, 42, 1540-1548.
2. Castaing, R., 1951. Application des sondes électroniques à une méthode d'analyse ponctuelle chimique et cristallographique. *Thesis, University of Paris. O.N.R.E.A. Publ. n. 15.*
3. Castaing, R. e Guinier, A., 1950. Application des sondes électroniques à l'analyse métallographique. *Proc. First Intern. Conf. Electron Microscopy, Delft*: 60-63.
4. Dryer, H.T., 1966. Modern techniques of microprobe analysis. *Proc. Southeastern Symposium on Spectroscopy*.
5. Duncumb, P., 1967. Electron probe microanalysis. *Sci. Prog.*, 55: 511-528.
6. Duncumb, P. e Shields, P.K., The present state of quantitative X-ray microanalysis. Part 1: Physical basis. *Br. J. appl. Phys.*, 14: 617-625.
7. Eick, D.J., Miller, W.A., Nelders, M.E., Leitner, J.W. e Anderson, C.H., 1969. Electron microprobe analysis and scanning electron microscopy of human teeth. *4th. Nat. Conf. Microprobe Soc. Amer.*, Pasadena.
8. Eick, D.J., Wilko, R.A., Anderson, C.H. e Sorensen, S.K., 1970. Scanning electron microscopy of cut tooth surfaces and identification of debris by use of the electron microprobe. *J. Dent. Res.*, 49: 1359-1368.
9. Gomes, C.B., 1969. Electron microprobe analyses of zoned melanites. *Amer. Mineral.*, 54: 1654-1661.
10. Gomes, C.B., 1971. Polimetamorfismo dos anfibólitos do Jaraguá, São Paulo: Evidências químicas, mineralógicas e texturais. *Tese de Livre Docência*. Instituto de Geociências, Universidade de São Paulo (Inédito).
11. Gomes, C.B., 1972. Chemical changes in plagioclases and their bearing on the petrologic history of an amphibolite body. *Amer. Mineral.*, 57: 1860-1870.
12. Heinrich, K.F.J., 1962. Electron probe analysis in metallurgical research. *A.S.T.M. Spec. Tech. Publ.*, 249: 163-178.
13. Heinrich, K.F.J., 1966. X-ray absorption uncertainty. In *The electron microprobe*. Nova York: John Wiley & Sons: 296-377.
14. Heinrich, K.F.J., 1968a. Electron probe microanalysis: A review. *Applied spectroscopy*, 22: 325-403.
15. Heinrich, K.F.J., 1968b. Advances in the metallurgical application of electron probe microanalysis. *VII Int. Congr. X-ray Optics and Microanalysis*, Tübingen. G. Möllenstedt e K.H. Gaudker: 415-422.
16. Kell, K., 1967. The electron microprobe X-ray analyzer and its application in mineralogy. *Fortschr. Miner.*, 44: 4-64.
17. Lüschi, A. e Schwander, H., 1966. X-ray microanalyzer study on the localization of minerals in native plant tissue sections. *Experientia*, 22: 502-504.
18. Long, J.V.P., 1967. Electron probe microanalysis. In *Physical methods for determinative mineralogy*, London: Academic Press: 215-260.
19. Moseley, H., 1913. The High — Frequency spectra of the elements I. *Phil. Mag.*, 26: 1024-1034.
20. Moseley, H., 1914. The high frequency spectra of the elements II. *Phil. Mag.*, 27: 703-714.
21. Rasmussen, H.P., Shull, V.E. e Dryer, H.T., 1968. Determination of element localization in plant tissue with the microprobe. *Developments in applied spectroscopy*, 6: 29-42.
22. Sweatman, T.R. e Long, J.V.P., 1969. Quantitative electron-probe microanalysis of rock-forming minerals. *J. Petrol.*, 10: 322-379.
23. Wittry, D.B., 1963. Method of quantitative electron probe analysis. In *Symposium on X-ray and electron probe analysis*. *A.S.T.M. Spec. Tech. Publ.*, 249: 123-150.
24. Ziebold, T.O. e Ogilvie, R.E., 1962. Quantitative analysis with the electron microanalyzer. *Anal. Chem.*, 34: 621-627.

Agradecimentos

Os autores expressam seus melhores agradecimentos ao Doutor Rui Ribeiro Franco pelas valiosas sugestões apresentadas, bem como pela revisão do manuscrito.