

O conteúdo deste livro foi organizado em quatro capítulos: o primeiro capítulo trata da atividade descrita como o de massas; o segundo capítulo diz respeito aos equipamentos de quadrupolo; o terceiro capítulo trata dos cálculos dos parâmetros de armadilha iônica e as aplicações da espectrometria de massas armazenadora de íons; o quarto capítulo há um tratamento rigoroso da teoria do quadrupolo, tanto o filtro de massas de quadrupolo quanto o quadrupolo de armadilha iônica. Além disso, há o apêndice A, que trata da resolução explícita da equação para um caso particular; e o apêndice B, que trata da determinação quantitativa de componentes individuais em uma mistura utilizando-se a técnica da espectrometria de massas.

A espectrometria de massas diz respeito à formação e manipulação (ou controle) das trajetórias dos íons gasosos e detecção dos mesmos. O método mais comum de formação iônica é o de ionização por impacto de elétrons, no qual um feixe de elétrons colide com um gás a baixas pressões. Espectrômetros de massas setoriais, que utilizam setores eletrostáticos e magnéticos, têm sido usados para controle de trajetórias iônicas através de campos elétricos e magnéticos respectivamente. A ênfase deste livro está no controle de trajetórias iônicas usando equipamentos de quadrupolo.

Para os leitores que têm uma base adequada em matemática e física, a compreensão do quarto capítulo deste livro não oferece maiores obstáculos. Embora a compreensão da teoria, neste nível, não seja essencial para a operação de um quadrupolo de armadilha iônica; a beleza intrínseca do tratamento vale o esforço requerido. Além disso, o esforço exigido leva em conta a capacidade média de um estudante de graduação em química ou física.

SCOR
Editora
TECCI



ISBN 85-7372-821-3

9788573728217



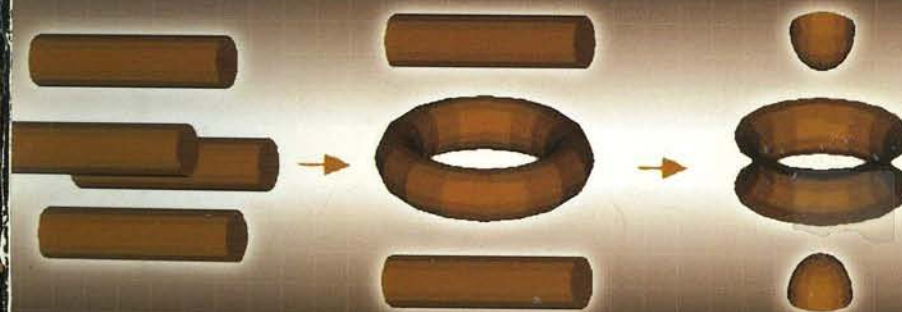
M22643

ESPECTROMETRIA DE MASSAS QUADRUPOLO

Oscar Vega Bustillos, André Sassine e Raymond March

Oscar Vega Bustillos, André Sassine e Raymond March

A ESPECTROMETRIA DE MASSAS QUADRUPOLO



543.5
V422

SCOR
Editora
TECCI

Oscar Vega Bustillos, André Sassine e Raymond March



A ESPECTROMETRIA DE MASSAS QUADRUPOLAR



ILUSTRAÇÃO DE CAPA
Eguiberto Galego

Transformação física de um quadrupolo bidimensional denominado *Filtro de Massas* para um quadrupolo tridimensional denominado *Armadilha de Íons* ou *Ion Trap*.

SCOR
Editora
TECCI

2003



543.51
V422e
3247/1-250-164-2003

© José Oscar Willian Vega Bustillos

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação (CIP)
(Câmara Brasileira do Livro, SP, Brasil)

Vega Bustillos, Oscar
A espectrometria de massas quadrupolar / Oscar
Vega Bustillos, André Sassine, Raymond March.
-- São Paulo : Scortecci, 2003.

Bibliografia
ISBN 85-7372-821-3

1. Espectrometria de massas 2. Equação de Mathieu
3. Quadrupolos I. Sassine, André. II. March, Raymond. III. Título.

02-6572

CDD-543.0873

Índices para catálogo sistemático:

1. Espectrometria de massas quadrupolar : Métodos eletromagnéticos : Química 543.0873

SCOR
Editora
TECCI

Scortecci Editora

caixa postal 11481 - São Paulo - SP - CEP 05422-970

telefax: (11) 3032 1179 e 3032 6501

editora: www.scortecci.com.br

e-mail: editora@scortecci.com.br

livraria e loja virtual Asabeça: www.asabeça.com.br

Apresentação

A espectrometria de massas tem sido uma ferramenta poderosa na elucidação de estruturas moleculares, como também na quantificação de traços de compostos em várias matrizes. Esta ciência possibilitou a verificação da existência de isótopos de elementos naturais além de propiciar a quantificação e separação dos mesmos. Esta obra pretende elucidar um dos novos desenvolvimentos da ciência da espectrometria de massas, qual seja: A Espectrometria de Massas Quadrupolar. Além disso pretende-se explicitar as diferenças existentes entre o *Filtro de Massas Quadrupolar* e a *Armadilha Iônica Quadrupolar* conhecida comercialmente como *Ion Trap*. O objetivo desta obra é colaborar na popularização em língua portuguesa desta ciência, tanto em nível universitário quanto técnico. Várias instituições colaboraram direta e indiretamente para a realização desta obra, entre elas destacam-se: o *Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares* – IPEN, a *Universidade Bandeirante de São Paulo* – UNIBAN, o *Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico* – CNPq, o *Natural Science and Engineering Research Council* – NSERC e a *Trent University*.



Apresentação

A Comissão Nacional de Energia Nuclear (CNEE) tem o prazer de apresentar esta obra, que constitui um importante documento para a comunidade científica e técnica brasileira. O livro trata de aspectos fundamentais da física nuclear, abordando desde os princípios básicos até as aplicações práticas em áreas como a medicina nuclear, a agricultura e a indústria.

A obra foi elaborada por especialistas de renome internacional, que abordam os diversos aspectos da física nuclear de forma clara e acessível. Esperamos que esta publicação contribua para o desenvolvimento da pesquisa científica e tecnológica no Brasil, e que seja uma valiosa ferramenta para estudantes e profissionais da área.

Brasília, 1974.

Presidente da Comissão Nacional de Energia Nuclear: *[Assinatura]*

Secretário-Geral: *[Assinatura]*

Prefácio

O conhecimento da física nuclear é fundamental para a compreensão de diversos fenômenos naturais e para o desenvolvimento de novas tecnologias. Esta obra foi concebida para servir como uma introdução clara e abrangente ao assunto, abordando desde os aspectos históricos até as aplicações modernas da física nuclear.

A obra é organizada em capítulos que tratam de forma sistemática dos principais tópicos da física nuclear, incluindo a estrutura atômica, os processos de decaimento radioativo, as reações nucleares e as aplicações em áreas como a medicina, a agricultura e a indústria. Esperamos que esta publicação seja uma valiosa ferramenta para estudantes e profissionais da área.

Dedicatória

Esta obra é dedicada a nossos familiares, professores e colaboradores que nos incitaram constantemente à realização da mesma.

Prefácio

O conteúdo deste livro foi organizado em quatro capítulos: o primeiro capítulo trata da atividade descrita como espectrometria de massas; o segundo capítulo diz respeito à teoria de equipamentos de quadrupolo; o terceiro capítulo descreve os cálculos dos parâmetros de armadilha iônica e as aplicações da espectrometria de massas armazenadora de íons. No quarto capítulo há um tratamento rigoroso da teoria do equipamento quadrupolo, tanto o filtro de massas de quadrupolo como o quadrupolo de armadilha iônica. Além disso apresentamos o apêndice A, que trata da resolução explícita da equação de Mathieu para um caso particular e o apêndice B que trata da análise quantitativa de componentes individuais em uma mistura gasosa utilizando-se a técnica da espectrometria de massas.

A espectrometria de massas diz respeito à formação e manipulação (ou controle) das trajetórias dos íons gasosos e detecção dos mesmos. O método mais comum de formação iônica é o de ionização por impacto de elétrons no qual um feixe de elétrons colide com um gás a baixas pressões. Espectrômetros de massas setoriais, que utilizam setores eletrostáticos e magnéticos, tem sido usados para controle de trajetórias iônicas através de campos elétricos e magnéticos respectivamente. A ênfase deste livro esta no controle de trajetórias iônicas usando equipamentos de quadrupolo.

Uma introdução à teoria e aplicação do quadrupolo de armadilha iônica é apresentada. O tratamento teórico é baseado na demonstração da equivalência da força atuante num íon no

campo de quadrupolo e da força derivada da equação de Mathieu; esta equivalência permite a aplicação das soluções da equação de Mathieu no confinamento de íons gasosos. Excitação ressonante, dissociação por colisão induzida, espectrometria de massas, espectrometria de massas "Tandem" e ionização química são discutidas no contexto das aplicações analíticas. São fornecidos exemplos de cálculos dos parâmetros de aprisionamento q_z e β_z , frequência secular axial, intervalo de massas e extensão de intervalo de massas na magnitude da profundidade do poço de potencial.

Para os leitores que têm uma base adequada em matemática e física, a compreensão do quarto capítulo deste livro não oferece maiores obstáculos. Embora a compreensão da teoria, neste nível, não seja essencial para a operação de um quadrupolo de armadilha iônica, a beleza intrínseca do tratamento vale o esforço requerido. Além disso, o esforço exigido leva em conta a capacidade média de um estudante de graduação em química ou física.

Sumário

Capítulo 1 – A espectrometria de massas	15
1. Introdução	17
2. Filtro de massas quadrupolar	24
3. Detecção de íons	31
Capítulo 2 – O espectrômetro de massas quadrupolar de armadilha iônica – <i>Ion Trap</i>	35
1. Introdução	37
2. Tutorial da armadilha iônica quadrupolar	37
3. O poço de potencial e a estrutura da armadilha iônica quadrupolar	41
4. A procura bem sucedida por uma teoria de operação da armadilha iônica	47
4.1. Um íon num campo quadrupolar	47
4.2. A equação de Mathieu	49
4.3. Os potenciais nos eletrodos	54
4.4. A armadilha de íons "esticada"	56
5. Regiões de trajetórias iônicas estáveis	57
6. Frequências seculares	61
7. Excitação ressonante	63
8. Referências bibliográficas	66
Capítulo 3 – Cálculos dos parâmetros da armadilha iônica	69
1. Introdução	71
2. Parâmetros do <i>Ion Trap</i>	71

2.1. Cálculo de q_z e VCM	72
2.2. Cálculo de β_z	73
2.3. Cálculo de w_z	73
2.4. Cálculo do intervalo de massas	74
2.5. Cálculo da extensão do intervalo de massas	74
2.6. Cálculo da resolução de massas	75
2.7. Cálculo de \bar{D}_z	75
3. Operação da armadilha iônica como um espectrômetro de massas	76
4. Função de varredura	81
5. Dissociação induzida por colisão	82
6. Espectrometria de massas "Tandem"	86
6.1. (MS) ²	87
6.2. Funções de varredura	90
7. Determinação por MS/MS de compostos eluentes e co-eluentes	94
7.1. (MS) ⁿ	97
8. A Ionização química (IQ) e as reações íon/molécula	98
9. Referências bibliográficas	103
Capítulo 4 – Teoria da espectrometria de massas quadrupolar	105
1. Introdução	107
2. Teoria	108
2.1. Um íon num campo quadrupolar	108
2.2. O campo quadrupolar e as equações de movimento	111
2.3. A equação de Mathieu	113
3. O filtro de massas quadrupolar	115
4. A armadilha iônica quadrupolar	118
4.1. Um enfoque alternativo	123

4.2. O campo de quadrupolo e as equações de movimento	126
4.3. A armadilha iônica "esticada"	129
4.4. A solução completa da equação de Mathieu	130
4.5. Freqüências seculares	134
4.6. Regiões de estabilidade	135
5. O diagrama de estabilidade da armadilha iônica quadrupolar	140
6. Varredura por instabilidade seletiva de massas	142
7. Referências bibliográficas	145
Apêndice A – Cálculo das soluções da equação de Mathieu para $\beta=1$	147
Referências bibliográficas	156
Apêndice B – Análise quantitativa de gases por espectrometria de massas	157
Referências bibliográficas	162

1. Introdução

Durante os últimos 50 anos, os anseios da espectrometria de massas foram conduzidos por espectrômetros de massas que possuem setores eletrostáticos e magnéticos. Os primeiros espectrômetros de massas foram desenvolvidos com base nas pesquisas pioneiras de J.J. Thomson em 1912 e F.W. Aston em 1919. No entanto, a espectrometria de massas tem se modificado rapidamente devido à invenção dos instrumentos de quadrupolo por W. Paul em 1953. Instrumentos quadrupolares se diferem dos instrumentos setoriais porque a transmissão do íon gasoso ocorre por campos dinâmicos ou campos de radiofrequência que variam com o tempo. Esta monografia tem como foco dois tipos de instrumentos quadrupolares, isto é, o filtro de massas quadrupolar e o quadrupolo de armadilha iônica – *Ion Trap*. Primeiramente examinaremos o processo de ionização no qual íons gasosos são criados das moléculas de interesse.

Átomos gasosos e moléculas são de difícil controle no laboratório; somente suas pressões podem ser variadas facilmente. No entanto, uma vez que átomos e moléculas são ionizados, os íons produzidos podem ser controlados rapidamente por campos magnéticos e/ou elétricos onde ambos os campos são mantidos constantes ou são variados rapidamente. A partícula carregada responde rápida e precisamente a campos magnéticos e/ou elétricos. Espectrometria de massas é o nome dado à manipulação de trajetórias iônicas tanto para

regiões com campos como para regiões livres de campos.

Para ionizar átomos e moléculas utiliza-se o impacto por elétrons. Elétrons liberados de um filamento aquecido colidem com moléculas gasosas que entram na fonte de íons; o produto de uma colisão elétron/molécula é um íon positivo, possivelmente num estado eletrônico e/ou vibracional excitado. No processo de ionização, um elétron secundário é ejetado da molécula gasosa.

Quando uma corrente é aplicada a um filamento, o filamento é aquecido resistivamente até a incandescência, emitindo vários elétrons simultaneamente, como mostra a Fig. 1. Placas colimadoras são empregadas para o controle do feixe de elétrons emitidos. Um potencial de aproximadamente 70 V é mantido entre o filamento e a placa de tal forma que os elétrons sejam acelerados para longe do filamento e passem através das placas colimadoras com uma energia média de 70 eV como visto na Fig. 2.

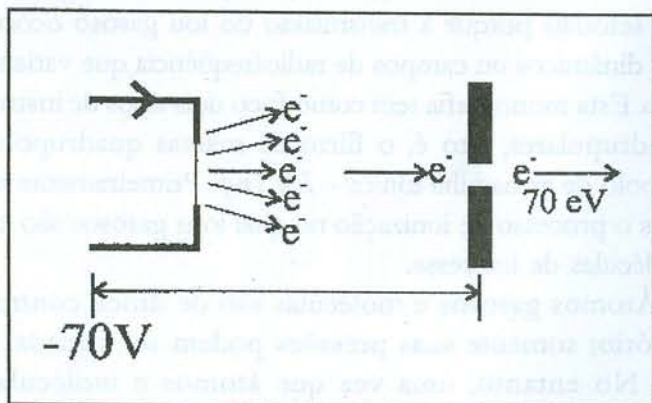


Figura 1 – Um filamento com uma fonte de elétrons. Quando uma corrente é aplicada, o filamento é aquecido resistivamente até a incandescência. Os elétrons emitidos são acelerados e colimados devido a uma diferença de potencial de 70 V, produzindo elétrons com energias médias de 70 eV.

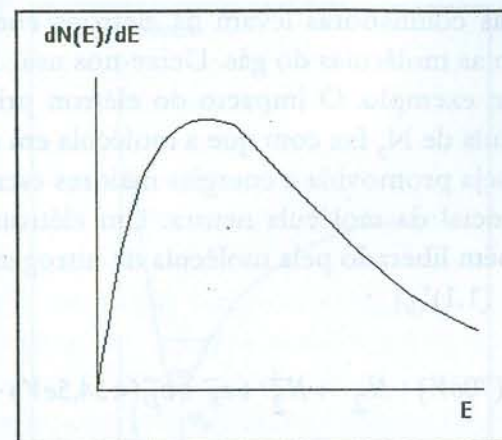


Figura 2 – Curva de distribuição de energia de elétrons emitidos por um filamento aquecido e acelerados de acordo com a Figura 1. O pico é de aproximadamente 70 eV.

O valor de 70 eV é comum, porque a probabilidade de ionização para muitos compostos é maximizada próximo deste valor como pode ser visto na Fig. 3

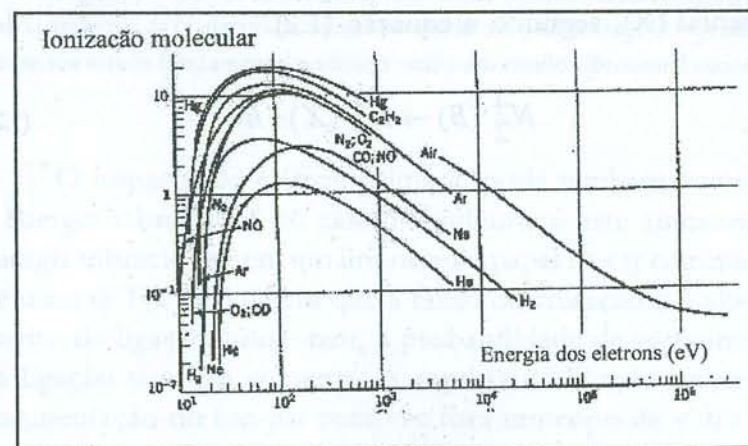
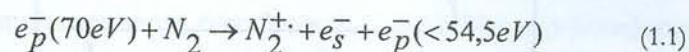


Figura 3. Energia de elétrons requerida para ionização de gases inorgânicos. Note que para muitos gases, elétrons com energias de 70 eV produzem um número máximo de moléculas gasosas ionizadas.

As placas colimadoras levam os elétrons energéticos a colidirem com as moléculas do gás. Deixe-nos usar nitrogênio (N_2) como um exemplo. O impacto do elétron primário, e_p^- , sobre a molécula de N_2 faz com que a molécula em seu estado fundamental seja promovida a energias maiores escapando do poço de potencial da molécula neutra. Um elétron secundário, e_s^- , é também liberado pela molécula de nitrogênio, segundo a equação (1.1).



O cátion de nitrogênio excitado (N_2^+), tem uma energia no estado fundamental de 15,6 eV acima da molécula original de N_2 (Fig. 4) pois a energia de ionização EI (N_2) é de 15,6 eV. A colisão pode resultar na formação de N_2^+ excitado com energias mais altas. Quando o excesso de energia é eletrônico (B), a energia pode ser liberada na forma de um fóton com energia específica, permitindo que o íon N_2^+ volte ao seu estado fundamental (X), segundo a equação (1.2).

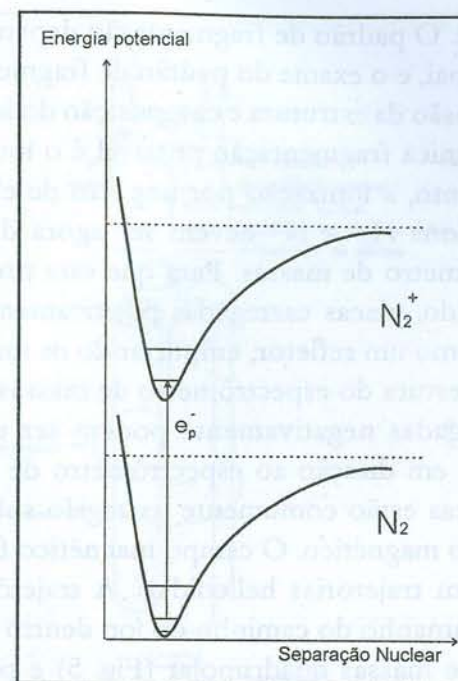
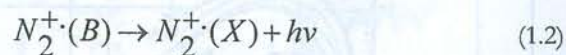


Figura 4 – Curvas de Morse representando o aumento na energia potencial da molécula de N_2 depois da colisão com o elétron primário e_p^- . O N_2 é mostrado em seu estado fundamental podendo estar num estado vibracional excitado.

O impacto do elétron primário pode também aumentar a energia vibracional do cátion resultante e este aumento na energia vibracional tem um importante papel na espectrometria de massas. Na medida em que a razão de vibração e o alongamento da ligação aumentam, a probabilidade de rompimento da ligação também aumenta. A ruptura da ligação resulta na fragmentação do íon-pai como se fora um copo de vidro que se quebra ao atingir o chão. Na investigação de moléculas gasosas por espectrometria de massas observa-se freqüentemente que a magnitude dos fragmentos detectados é muito maior

que a do íon-pai. O padrão de fragmentação depende da composição do íon-pai, e o exame do padrão de fragmentação leva a uma compreensão da estrutura e composição do íon-pai. Para o nitrogênio a única fragmentação possível é o íon N^+ .

Neste ponto, a ionização por impacto de elétrons esta completa e os íons N_2^+ e N^+ devem ser agora direcionados para o espectrômetro de massas. Para que este procedimento seja bem sucedido, placas carregadas positivamente na fonte de íons agem como um refletor, empurrando os íons N_2^+ e N^+ em direção à abertura do espectrômetro de massas. Uma série de placas carregadas negativamente podem ser usadas para acelerar os íons em direção ao espectrômetro de massas. Os refletores e placas estão comumente na região sob a influência de um campo magnético. O campo magnético faz com que os íons assumam trajetórias helicoidais. A trajetória helicoidal aumenta o tamanho do caminho do íon dentro da fonte de íons do filtro de massas quadrupolar (Fig. 5) e portanto aumenta a ionização total na fonte de íons.

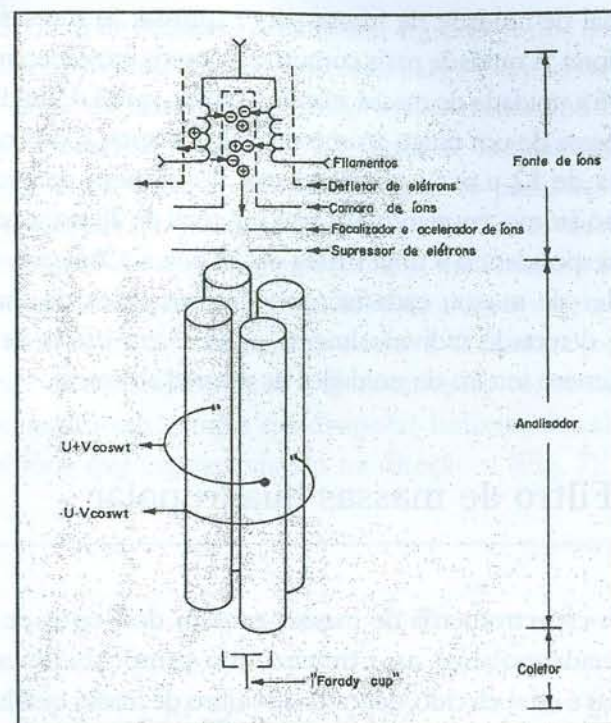


Figura 5 – O gás da amostra penetra no interior da câmara de impacto de elétrons onde colisões moléculas/elétrons ocorrem, formando íons positivos. Em função da presença de campos magnéticos, os elétrons adquirem trajetórias helicoidais aumentando a eficiência da ionização. Uma vez formados, os íons positivos são acelerados em direção ao arranjo de varetas do quadrupolo. Os íons com trajetórias estáveis emergem do conjunto quadrupolar e ingressam no detector.

A espectrometria de massas se ocupa da manipulação e detecção de espécies carregadas individualmente. Embora a massa de um único íon de N_2^+ seja de $4,6496 \times 10^{-26}$ kg, a manipulação no laboratório é possível desde que nós lidemos com relações massa/carga de $2,9020 \times 10^{-7}$ kg/C de N_2^+ , onde a carga eletrônica no íon é de $1,6022 \times 10^{-19}$ C. No entanto, ao invés de usar estes números extremamente pequenos, é mais conveniente definir um

tipo especial de unidade de massa para expressar as massas individuais dos íons. A unidade mais comumente usada em espectrometria de massas é a unidade de massa atômica, u.m.a., que é definida como 1/12 da massa de um único átomo de ^{12}C . Portanto, o carbono tem uma massa de 12 u.m.a., que é a soma do número de prótons e nêutrons no átomo, enquanto N_2^+ tem um total de 28 prótons e nêutrons, correspondendo a uma massa de 28 u.m.a. Com este sistema de unidades de massa, cada isótopo de elementos de múltiplos isótopos é detectado individualmente e difere em massa de outros por um número inteiro de unidades de massas atômicas.

2. Filtro de massas quadrupolar

Em espectrometria de massas existem dois tipos de instrumentos quadrupolares: no primeiro, um campo bidimensional quadrupolar é estabelecido, denominado filtro de massa quadrupolar, e no segundo um campo tridimensional quadrupolar é estabelecido, denominado aparato de armadilha iônica quadrupolar ou *Ion Trap*.

A Figura 6 apresenta graficamente a transformação física de um filtro de massas quadrupolar para um do tipo armadilha de íons *Ion Trap*.

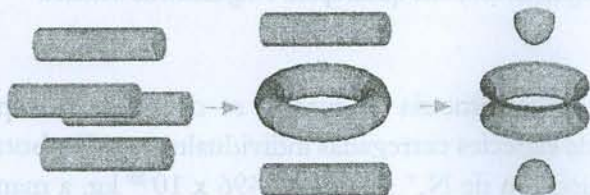


Figura 6 – Transformação física de um quadrupolo bidimensional denominado Filtro de Massas para um quadrupolo tridimensional denominado Armadilha de Íons ou *Ion Trap*.

O filtro de massas quadrupolar focaliza todos os íons num intervalo específico de razões massa/carga e então os direciona para a saída da abertura. Os íons assim transmitidos atingem subsequentemente o detector. O filtro de massas quadrupolar é composto de quatro varetas condutoras paralelas mantidas numa configuração duas a duas (Fig. 7). Cada vareta deveria ser idealmente de formato hiperbólico, mas muitos instrumentos modernos utilizam quadrupolos feitos com varetas arredondadas com o fim de reduzir o custo e facilitar a construção. Cada par de varetas opostas é eletricamente conectado estabelecendo assim um campo quadrupolar bidimensional no plano x-y. Os íons que entram viajam na direção z (Fig. 7).

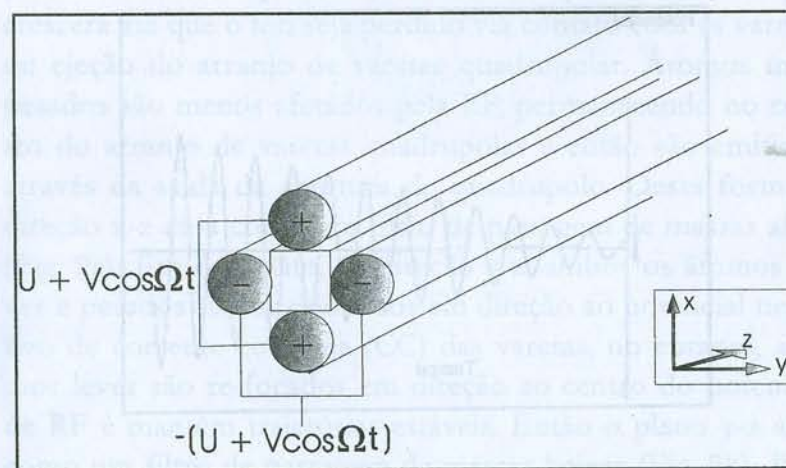


Figura 7 – Filtro de massas quadrupolar. Os íons entram e viajam na direção z enquanto oscilam no plano x-y. A oscilação é controlada pelos potenciais DC (U) e RF (V) aplicados em cada par de varetas. Somente aqueles íons com trajetórias estáveis sob os valores U e V selecionados viajarão ao longo do filtro de massas quadrupolar e serão detectados.

Enquanto viajam na direção z os íons também oscilam no plano x-y, devido ao potencial aplicado às varetas. Esta é uma propriedade da razão massa/carga dos íons individuais. Portanto, íons com uma razão específica de massa/carga reagirão todos igualmente em relação ao potencial elétrico imposto pelo arranjo quadrupolar. Sob condições elétricas apropriadas, os íons com uma única razão massa/carga terão uma trajetória estável para o caminho total do quadrupolo.

A seletividade do filtro quadrupolar é estabelecida variando-se as magnitudes das voltagens DC (U) e AC ou RF (V) (Fig. 8) aplicadas a uma razão constante para cada par de varetas. Um par de varetas (plano x-z) é conectado a uma voltagem CC positiva juntamente com uma voltagem RF.

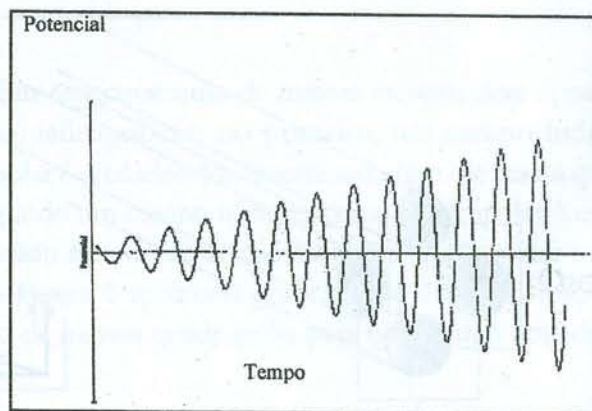


Figura 8 – Amplitude de rampeamento RF. Para varrer um intervalo de massas selecionado, o potencial RF aplicado a cada par de varetas é rampeado (aumentado a uma razão constante) alterando-se a amplitude mas não a frequência.

O segundo par de varetas (plano y-z) é conectado a uma voltagem CC negativa e a voltagem RF que é igual, mas de fase oposta àquela aplicada ao outro par de varetas (plano x-z). Estas voltagens aplicadas podem ser representadas nas equações que se seguem:

$$\phi_{x-z} = +(U + V \cos \Omega t) \quad (1.3)$$

$$\phi_{y-z} = -(U + V \cos \Omega t) \quad (1.4)$$

onde Ω é a frequência angular ($=2\pi f$) do potencial RF.

O uso de dois potenciais afeta os íons com diferentes razões massa/carga de diferentes maneiras. Na direção x-z, o potencial RF afetará fortemente íons leves. Estes íons oscilarão em fase com o potencial de RF e a amplitude de oscilação crescerá até que o íon seja perdido via contato com as varetas ou ejeção do arranjo de varetas quadrupolar. Átomos mais pesados são menos afetados pela RF, permanecendo no centro do arranjo de varetas quadrupolar e então são emitidos através da saída da abertura do quadrupolo. Desta forma a direção x-z atua como um filtro de passagem de massas altas (Fig. 9a). Em contraste, na direção y-z, ambos os átomos leves e pesados são direcionados em direção ao potencial negativo de corrente contínua (CC) das varetas, no entanto, átomos leves são re-focados em direção ao centro do potencial de RF e mantêm trajetórias estáveis. Então o plano y-z atua como um filtro de passagem de massas baixas (Fig. 9b). Portanto, pela seleção de razões apropriadas CC/RF, os dois filtros podem ser sobrepostos de tal forma que os íons com uma pequena razão massa/carga mantenham trajetórias estáveis e atinjam o detector (Fig. 9c). Rampeando os potenciais DC e RF, um espectro inteiro de razões massa/carga pode ser varrido (Fig. 10). Um espectro de massas é definido pela Sociedade Americana de Espectrometria de Massas como um espectro

obtido quando um feixe de íons é separado de acordo com as razões massa/carga da espécie iônica contida no mesmo.

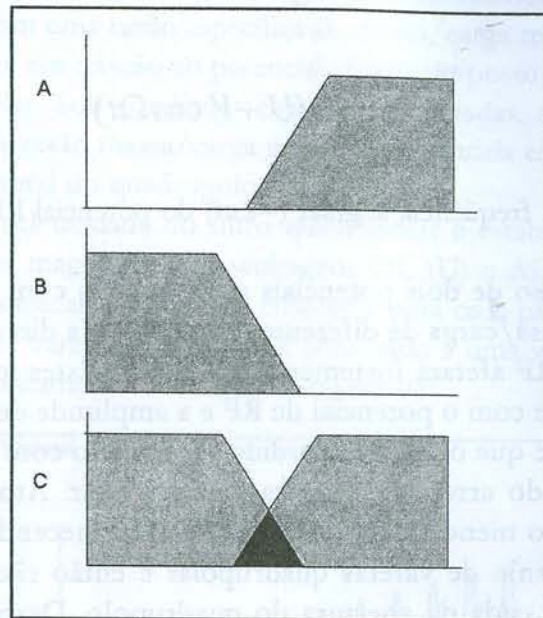


Figura 9 – (A) Filtro de passagem de massas altas. Somente íons com massas suficientemente altas, possuem trajetórias estáveis na direção x-z. (B) Um filtro de massas baixas. Somente íons com massas suficientemente baixas são estáveis no plano y-z. (C) Combinação de filtros de massas altas com filtros de massas baixas. Somente íons com um pequeno intervalo de massa na região de sobreposição serão estáveis em ambas as direções x-y.

A operação de um filtro de massas quadrupolar poderia ser extremamente simples se os íons possuísem trajetórias estáveis somente em valores definidos de U e V. No entanto, este não é o caso, e cada íon de razão massa/carga específica exibirá trajetórias estáveis num intervalo de valores U e V. Este intervalo é governado por soluções estáveis da equação diferencial de segunda ordem conhecida como equação de Mathieu (Equação 1.5):

$$\frac{d^2u}{d\xi^2} + (a_u - 2q_u \cos 2\xi)u = 0 \quad (1.5)$$

onde u representa qualquer um dos eixos coordenados x, y, z (cartesianas) ou r, z (cilíndricas) e ξ é um parâmetro adimensional derivado da frequência Ω e do tempo t; a_u e q_u são também parâmetros adimensionais conhecidos como parâmetros de aprisionamento. É o valor destes dois parâmetros (Eq. 1.6) que, na medida em que caem dentro da região de estabilidade, relacionam os íons com trajetórias estáveis com os valores de U e V.

$$a_x = -a_y = \frac{8eU}{mr_0^2\Omega^2} \quad (1.6)$$

$$q_x = -q_y = \frac{-4eV}{mr_0^2\Omega^2}$$

Usando os valores de a_u e q_u que satisfazem a equação de Mathieu, diagramas específicos de estabilidade podem ser representados (Fig.11). Estes diagramas podem ser desenhados tanto na forma a_u versus q_u quanto na forma U versus V. A trajetória induzida pelo valor máximo de a_u é aquela usada para a análise de massas. A escolha deste valor de a_u se torna óbvia quando os diagramas de estabilidade para íons mono-ionizados com uma determinada razão massa/carga são sobrepostos. É somente este valor máximo que é isolado para cada massa individual (Fig. 12). Portanto, rampeando U e V a razões constantes com U/V per-

manecendo constante, permite a transmissão e detecção seletiva de um largo intervalo de razões massas/carga, produzindo um espectro de massas.

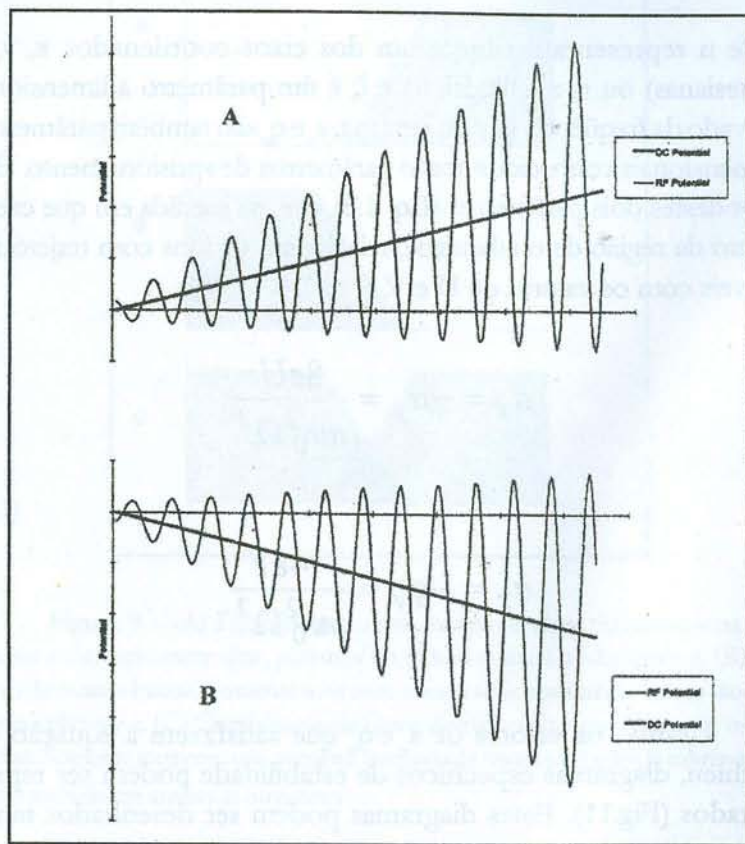


Figura 10 – (A) O rampeamento de ambos os potenciais DC e RF aplicados às varetas no plano x-z o qual atua como um filtro de massas altas. (B) O rampeamento de ambos os potenciais, DC e RF, aplicados às varetas no plano y-z, que atua como um filtro de massas baixas. (A) e (B) são imagens espelho e portanto estão fora de fase 180°.

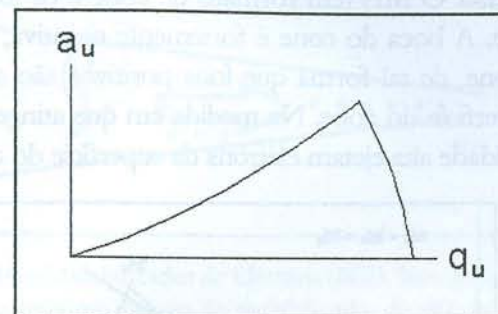


Figura 11 – As fronteiras dos diagramas de estabilidades em a_u e q_u para um filtro de massas quadrupolar. As fronteiras representam os limites em a_u e q_u para íons com trajetórias estáveis que satisfazem as equações de Mathieu. O diagrama de estabilidade é simétrico em relação ao eixo q_u .

3. Detecção de íons

Os íons com trajetórias estáveis que saem do filtro de massas quadrupolar são detectados de duas formas: usando um Copo de Faraday (CF) ou um Multiplicador de Elétrons (ME). O CF é o detector mais simples. Os íons positivos que saem do espectrômetro de massas entram no copo metálico que está aterrado (Fig. 13). Quando os íons se chocam com as paredes do copo, os mesmos são neutralizados, absorvendo um elétron do copo metálico; a perda de um elétron do copo metálico é medida por um amperímetro interposto entre o copo e a terra. Portanto, quanto maior o número de íons que entram no copo, maior a corrente detectada. Uma das melhores características do CF é a de que todos os íons são detectados com a mesma eficiência, de acordo com suas massas. No entanto, o CF é limitado por baixas pressões e se torna impraticável abaixo de 10^{-9} Torr.

A baixas pressões, inferior a 10^{-9} Torr, o ME é um detector

bastante preciso. O ME tem formato de cone e os íons entram na boca do cone. A boca do cone é fortemente negativa, relativamente ao fim do cone, de tal forma que íons positivos são acelerados em direção à superfície do cone. Na medida em que atingem o cone, os íons de velocidade alta ejetam elétrons da superfície do cone (Fig. 14).

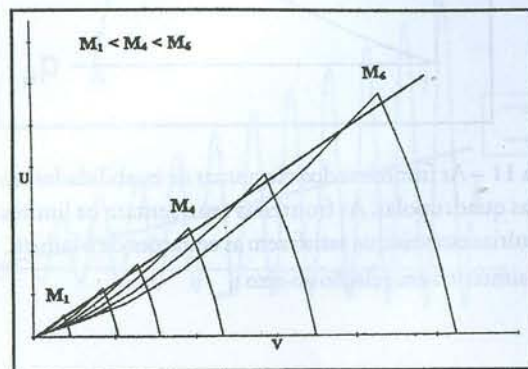


Figura 12 – Diagramas superpostos de estabilidade U por V para íons, em ordem crescente de razão massa/carga. Rampeando os potenciais DC e RF apropriadamente, somente os picos de cada diagrama individual serão interceptados. Portanto, os íons serão emitidos seletivamente do filtro de massas quadrupolar sendo os íons mais leves primeiramente emitidos.

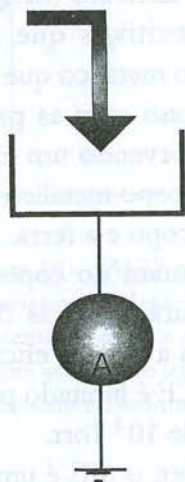


Figura 13 – O Copo de Faraday (CF). Íons positivos penetram e se chocam com as paredes do copo metálico. Um amperímetro A é interposto entre o copo e o aterramento sendo a corrente eletrônica medida. Esta corrente será igual à corrente iônica que penetra no copo.

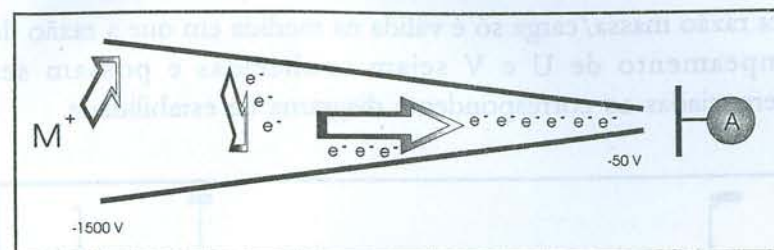


Figura 14 – Multiplicador de Elétrons (ME). Íons positivos atingem o interior do cone, próximo da boca do multiplicador de elétrons, liberando elétrons que são acelerados na direção do fim do cone devido a um gradiente negativo no cone. Os elétrons se chocam repetidamente com a superfície interna do cone, causando a emissão de mais elétrons. Esta multiplicação de elétrons causa a emissão de uma cascata de elétrons no final do cone. Os elétrons atingem um detector de tal forma que a corrente eletrônica é proporcional à corrente de íons que penetram a boca do cone.

Estes elétrons secundários são acelerados em direção ao fim do cone, se chocando com a superfície do mesmo repetidamente e causando a liberação de mais elétrons da superfície do cone. Esta multiplicação do número de elétrons causa a emissão de uma cascata de elétrons no fim do cone. O gradiente no cone é ajustado de tal forma a manter um mínimo de 10^5 elétrons emitidos no fim do cone para cada íon que entra, no entanto o cone pode liberar até 10^8 elétrons por íon. A corrente eletrônica é amplificada para produzir uma corrente elétrica ou sinal iônico que é proporcional à corrente iônica incidente no detector.

Uma vez que os potenciais DC e RF são rampeados a uma razão constante, o gráfico da variação temporal da intensidade do sinal de CF ou ME produz um espectro de massas para as razões massa/carga do intervalo de varredura (Fig. 15). Cada pico obtido pode ser relacionado a uma correspondente razão massa/carga. Esta conversão do eixo x de tempo

para razão massa/carga só é válida na medida em que a razão de rampeamento de U e V sejam conhecidas e possam ser referenciadas ao correspondente diagrama de estabilidade.

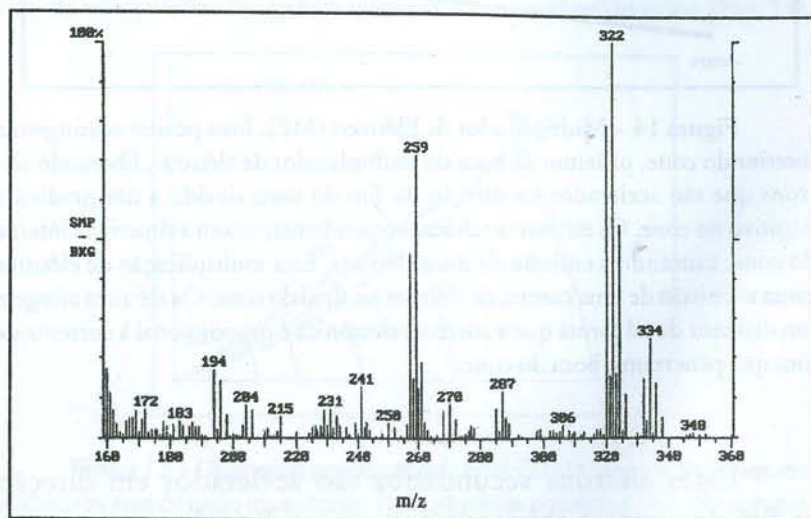


Figura 15 – Espectro de massa do 2,3,7,8-tetraclorodibenzo-p-dioxina. O íon $[M+2]^+$ do “cluster” molecular é visto em m/z 322 enquanto o traço do $[^{13}C_{12}]$ -2,3,7,8-tetraclorodibenzo-p-dioxina é visto em m/z 334; o processo de fragmentação primária na perda de $COCl$ dá origem a m/z 259 e 270, respectivamente.

CAPÍTULO 2

O espectrômetro de massas quadrupolar de armadilha iônica – *Ion Trap*

1. Introdução

Neste capítulo é apresentada a teoria e aplicação da espectrometria de massas quadrupolar de armadilha iônica – *Ion Trap*. A apresentação do tratamento teórico está baseada em uma demonstração da equivalência das forças que agem sobre um íon dentro de um campo de quadrupolo, forças derivadas da equação diferencial de Mathieu. Esta equivalência permite a aplicação das soluções da equação de Mathieu no confinamento de íons gasosos.

2. Tutorial da armadilha iônica quadrupolar

A armadilha iônica quadrupolar – *Ion Trap* é um dispositivo extraordinário que funciona tanto como uma armadilha de íons no qual podem ser aprisionados íons gasosos por um período de tempo, como um espectrômetro de massas de intervalo de massas considerável e com resolução de massas variável; todos estes efeitos a uma pressão de 1mTorr de gás Hélio. Funcionando como um dispositivo de armazenamento de íons, o *Ion Trap* atua como um “tubo de ensaio elétrico” confinando íons gasosos com cargas positivas ou negativas, na ausência de solventes. A capacidade de funcionar como um “tubo de ensaio elétrico” de campo elétrico surge da formação de um poço potencial aprisionador, quando são aplicados potenciais apropriados aos eletrodos da armadilha iônica.

O aprisionamento de íons gasosos permite o estudo da química de íons na fase gasosa e leva a elucidação das estruturas do íon pelo uso de fases repetidas de seleção de massa conhecida, como ocorre na espectrometria de massas "Tandem". Com o advento de métodos novos pelos quais íons podem ser formados por intermédio de moléculas polares ou covalentes na fase gasosa e introduzidos subsequentemente na armadilha iônica, o alcance de aplicações da armadilha iônica quadrupolar expandiu-se. No entanto, nos limitaremos ao comportamento da armadilha de iônica de quadrupolo no que concerne aos métodos de ionização.

Além do aprisionamento de íons, a armadilha iônica funciona como um espectrômetro de massas no qual podem ser medidas as relações de massa/carga da espécie de íon confinada. O método principal para medir as relações de massa/carga dos íons confinados é inclinar o poço potencial, ou "bacia", da armadilha iônica em uma direção "particular" de tal forma que os íons caiam fora do poço de potencial e deixem a armadilha iônica na ordem crescente de suas razões massa/carga. Alternativamente, os íons podem deixar o poço de potencial quando um dos lados da "bacia" é inclinada progressivamente. Na medida em que cada espécie de íon sai da armadilha iônica, os mesmos são direcionados a um detector externo criando uma série de sinais iônicos dispersos no tempo o qual se constituem num espectro de massas. A ejeção de íons do poço potencial é realizada através do aumento linear da amplitude do potencial de radiofrequência (RF) aplicada a um dos eletrodos da armadilha iônica; cada espécie iônica é ejetada do poço potencial por meio de uma amplitude de RF específica e, em função da amplitude inicial e taxa de rampeamento serem conhecidas, a relação de massa/carga pode ser determinada para cada espécie iônica ejetada. Este método para medir relações de massa/carga de íons confinados, desen-

volvido por Stafford¹ o qual é conhecido como o modo de instabilidade axial seletiva de massas, tornou possível a comercialização da armadilha iônica quadrupolar. Um pré-requisito deste método de ejeção seletiva de massas iônicas é a de que os íons sejam agrupados inicialmente no centro da armadilha iônica sob a ação de colisões que dissipem *momentum*; átomos de Hélio são usados para este propósito.

Este método relativamente simples de operação seletiva de massas da armadilha iônica tem conduzido a uma revolução na espectrometria de massas. Milhares de instrumentos de armadilha iônica foram comercializados até hoje, a um custo total de cerca de um quarto de um bilhão de dólares americanos; o desvio de uma boa fração desta soma, que poderia ser utilizada para a compra de instrumentos setoriais, conduziu a uma reorganização considerável dentro da indústria da espectrometria de massas. A combinação de uma armadilha iônica quadrupolar acoplada a um cromatógrafo a gás (CG/EM) está agora comercialmente disponível a um preço que permite a aquisição destes instrumentos pela maioria dos departamentos acadêmicos de Química. Assim estes instrumentos estão se tornando acessíveis para um número relativamente grande de estudantes, tanto técnicos como universitários.

A união da cromatografia líquida (CL) com ionização por eletro-spray (ES) e com espectrometria de massas (EM) no começo dos anos 80, juntamente com o rápido avanço em tecnologia de armadilha iônica, tem levado ao desenvolvimento de novos instrumentos de armadilha iônica para a análise de compostos não-voláteis, polares e termicamente marcados. Em 1995, novos instrumentos de armadilha iônica (o LCQ e GCQ da Finnigan, e o Escudeiro da Bruker-Franzen) foram introduzidos. Estes instrumentos empregam fontes de íons externas com injeção de íons gerados externamente dentro da armadilha iônica. O objetivo

principal para a aplicação destes novos instrumentos utilizando-se CL/ES/EM, tem sido a análise de biopolímeros de alto peso molecular tais como proteínas, peptídeos, e oligo-desoxiribonucleotídeos. Estes instrumentos diferem de alguma forma no tamanho do eletrodo, separação dos eletrodos, frequência diretora e razão de varredura de massas dos instrumentos de CG/EM comuns.

Espera-se que esta introdução coloquial para o espectrômetro de massas quadrupolar de armadilha iônica possa ser útil aos estudantes de todas as idades e que os mesmos inspirem-se nas sutilezas e no grande poder do quadrupolo de armadilha iônica e apreciem a beleza da teoria básica. O fato de que a teoria básica de operação dos dispositivos de quadrupolo tenha sido enunciada há quase cem anos antes da armadilha iônica quadrupolar e do filtro de massa quadrupolar, tivessem sido inventados por Paul e Steinwedel² é um brilhante exemplo do valor inerente da saudável pesquisa básica. O trabalho pioneiro dos inventores foi reconhecido pela conquista do Prêmio Nobel de 1989 em Física por Wolfgang Paul³.

Nesta apresentação são referenciados apenas trabalhos que podem ser considerados como marcos no campo espectrometria de massas por armadilha iônica e àquelas publicações que têm sido utilizadas para ilustrar modos específicos de operação da armadilha iônica. O leitor é direcionado ao entendimento de detalhes do desenvolvimento inicial de dispositivos quadrupolos por Dawson e Whetten⁴ e por Dawson⁵; um quadro completo, entretanto, um pouco desatualizado, da teoria da armadilha iônica por March, Hughes e Todd⁶; revisões por Todd⁷, Cooks e co-autores⁸ do trabalho de Glish e McLuckey⁹; e March¹⁰; e três volumes intitulados *Aspectos Práticos da Espectrometria de Massas de Armadilha Iônica*¹¹ que contém 30 relatos de 18 laboratórios engajados na pesquisa da armadilha iônica.

3. O poço de potencial e a estrutura da armadilha iônica quadrupolar

O poço de potencial aprisionador criado dentro do conjunto de eletrodos da armadilha iônica quadrupolar, pode ser comparado a uma tigela de seção transversal parabólica onde espécies iônicas são confinadas em camadas na tigela, da mesma forma que bebidas exóticas de vários licores são arrumadas cuidadosa e saborosamente em camadas horizontais de acordo com suas densidades, como mostrado na Fig. 16(a). Ao inclinar a tigela à direita, a camada de menor densidade, correspondente aos íons de menor razão massa/carga, é vertida da tigela como mostrado na Fig. 16(b); mais adiante, outras inclinações da tigela causam o derramamento de outras camadas subsequentes. A inclinação da tigela ou o abaixamento de um dos lados da tigela correspondem ao rampeamento da amplitude da RF e a taça de licor na Fig. 16(b) corresponde ao detector. Apesar do modelo da tigela parabólica da Fig. 16 ilustrar claramente o aprisionamento das espécies carregadas no poço de potencial, a analogia de inclinar a tigela de tal forma a ilustrar a ejeção seletiva de massas dos íons aprisionados no poço de potencial não é satisfatória. Na armadilha iônica quadrupolar, os íons são focalizados em direção ao centro de tal forma que os íons de menor razão massa/carga e que estão mais próximos do centro da armadilha iônica, tem a menor energia cinética e estão em posições inferiores no poço de potencial. Sob estas condições, espécies iônicas aprisionadas são arrumadas em relação ao centro como se fossem camadas de uma cebola. A ejeção seletiva de massas iônicas na ordem crescente de razões massa/carga re-

quer que os íons com menores razões massa/carga sejam ejetados primeiro, o que requer a remoção das camadas da cebola uma a uma, iniciando-se pela camada mais próxima do centro da cebola. Desta forma, a analogia mostrada na Fig. 17 pode ser esteticamente mais adequada. O confinamento dos íons no poço de potencial aprisionador é mostrado na Fig. 17(a) e a remoção dos íons próximos à base do poço de potencial é efetivada através de um canudo como é observado na Fig. 17(b). A inclinação da tigela é análoga ao rampeamento da amplitude de RF enquanto que o uso do canudo é análogo à modulação axial na qual os íons são levados sucessivamente à ressonância com uma frequência aplicada CA, como será discutido mais à frente.

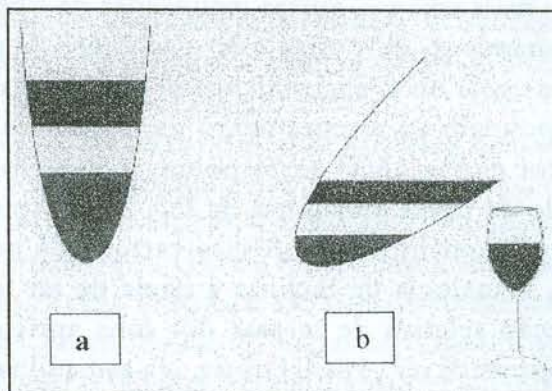


Figura 16 – Representação esquemática de: a) um poço de potencial aprisionador parabólico, onde os três líquidos que diferem em densidade, representam diferentes íons em razões massa/carga; b) ejeção seletiva de espécies iônicas do poço de potencial.

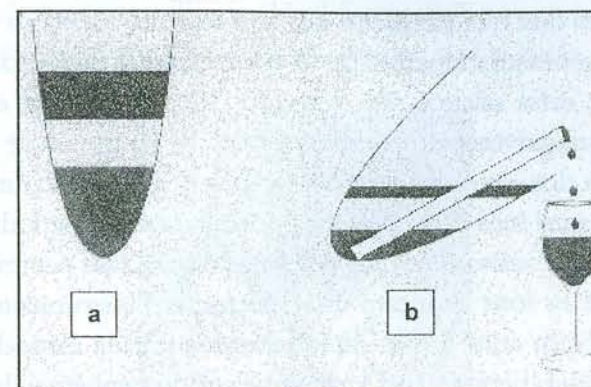


Figura 17 – Representação esquemática de a) um poço de potencial aprisionador parabólico, e b) ejeção seletiva de massa iônica em ordem crescente de razões massa/carga.

A armadilha iônica quadrupolar consiste essencialmente de três eletrodos de formato bastante peculiar os quais são mostrados na Fig. 18.

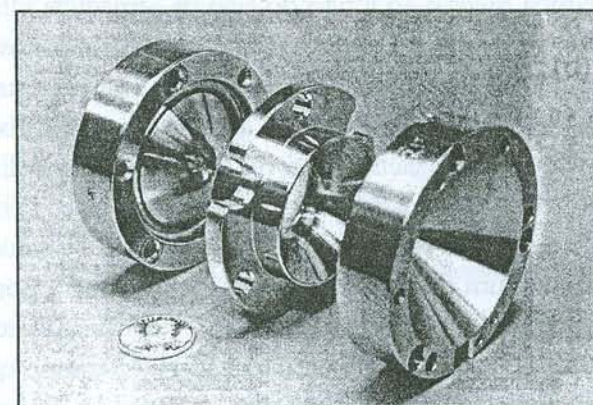
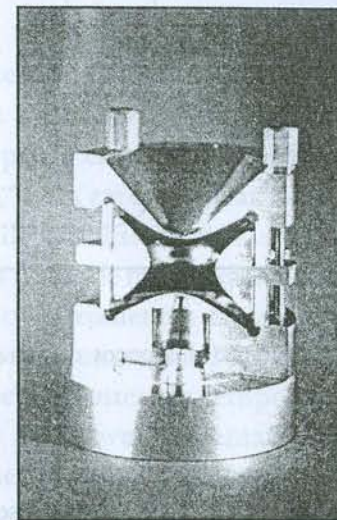


Figura 18 – Os três eletrodos do quadrupolo de armadilha iônica.

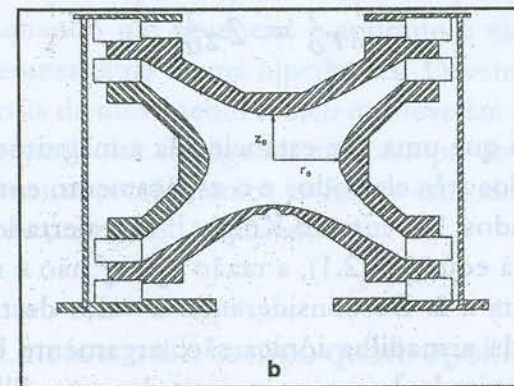
Dois dos três eletrodos são virtualmente idênticos e, como possuem geometria hiperbólica, se assemelham a pequenos saleiros invertidos; estes saleiros são chamados eletrodos tampa e, na Fig. 18, são distinguíveis pelo número de buracos no centro de cada eletrodo. Um dos eletrodos tampa tem uma pequena abertura central única pela qual íons e/ou elétrons podem atravessar periodicamente e o outro tem várias aberturas pequenas distribuídas centralmente e pelas quais os íons alcançam um detector; em instrumentos de armadilha iônica com fontes de íons externas, cada eletrodo tampa tem uma única perfuração. O terceiro eletrodo também é de geometria hiperbolóide, neste caso de duas folhas, e é chamado de eletrodo anel, se assemelhando a um toróide. O eletrodo anel é posicionado simetricamente entre dois eletrodos tampa como mostrado na Fig. 19. Observa-se na Fig. 19(a) uma fotografia de uma armadilha iônica seccionada ao meio ao longo do eixo de simetria cilíndrica enquanto a Fig. 19(b) é uma seção transversal de uma armadilha iônica ideal mostrando as assíntotas e as dimensões r_0 e z_0 , onde r_0 é o raio do eletrodo anel no plano central horizontal e $2z_0$ é a separação dos eletrodos tampa medida ao longo do eixo da armadilha iônica.

Os eletrodos na Fig. 19 são truncados por propósitos práticos mas teoricamente eles se estendem ao infinito e se encontram com as assíntotas mostradas na figura. As assíntotas surgem da geometria hiperbólica dos três eletrodos e, no caso ideal, são inclinadas de um ângulo de $53^\circ 34'$ relativamente ao eixo cilíndrico (eixo z) do conjunto de eletrodos. A geometria dos eletrodos é definida de tal forma a produzir um campo de quadrupolo ideal o qual, por sua vez, produzirá um poço potencial parabólico para confinamento de íons (Fig. 16 e Fig. 17). O poço potencial é criado pelo campo que existe quando um potencial de RF é aplicado ao eletrodo anel e os dois eletrodos tampa estão aterrados. Porém, como mostrado na Fig. 20, o poço de potencial na direção axial tem profundidade \bar{D}_z enquanto que na direção radial a profundidade é \bar{D}_r ; o valor de \bar{D}_z é por

volta de duas vezes o de \bar{D}_r , de tal forma que o poço potencial se assemelha mais a um vaso de flores do que a uma tigela.



a



b

Figura 19 – Armadilha iônica quadrupolar; a) Fotografia de um corte de uma armadilha iônica ao longo do eixo de simetria cilíndrica; b) Um diagrama esquemático de uma armadilha iônica tridimensional ideal mostrando as assíntotas e as dimensões r_0 e z_0 .

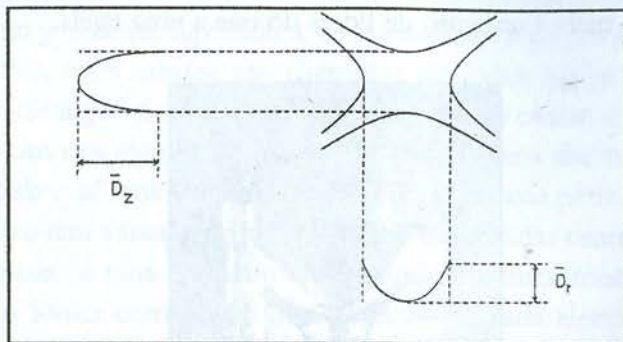


Figura 20 – Representação dos poços de potencial aprisionadores parabólicos \bar{D}_z e \bar{D}_r .

Para um campo de quadrupolo ideal, a seguinte identidade é estabelecida

$$r_0^2 = 2z_0^2 \quad (2.1)$$

de tal forma que uma vez estabelecida a magnitude de r_0 , as dimensões dos três eletrodos e o espaçamento entre os mesmos são fixados. No entanto Knight¹² tem alertado que, contrariamente à equação (2.1), a razão $z_0^2 : r_0^2$ não é necessariamente restrita a 2. Desconsiderando o valor desta razão, as dimensões da armadilha iônica são largamente determinadas pela magnitude de r_0 e, na maioria das armadilhas iônicas usadas comercialmente, r_0 pode ter os valores 1,000 ou 0,707 cm.

4. A procura bem sucedida por uma teoria de operação de armadilha iônica

Os movimentos dos íons num aparato quadrupolar diferem totalmente das linhas retas e curvas dos íons em regiões livres de campos e em setores magnéticos e eletrostáticos respectivamente, fato este familiar àqueles que conhecem espectrômetros de massas setoriais. As armadilhas iônicas quadrupolares e os filtros de massas quadrupolares ou analisadores são descritos como instrumentos *dinâmicos* visto que as trajetórias iônicas destes instrumentos são influenciadas por um conjunto de forças dependentes do tempo o que acarreta trajetórias mais difíceis de prever matematicamente, comparativamente a instrumentos setoriais. Instrumentos setoriais são descritos como instrumentos *estáticos* nos quais o campo é mantido em um valor constante para a transmissão do íon. Em instrumentos quadrupolares, um campo de quadrupolo é estabelecido quando um potencial é aplicado a eletrodos que tem uma geometria na forma hiperbólica. Devemos procurar por uma teoria de movimento iônico que leve em conta o movimento de partículas carregadas num campo de quadrupolo mas, inicialmente consideremos as forças atuando num único íon dentro de um campo quadrupolar.

4.1. Um íon num campo quadrupolar

Um íon num campo de quadrupolo experimenta uma forte focalização na força de restauração a qual direciona o íon de volta ao centro do aparato, aumentando a medida que o

ion se desvia do centro do aparato. A busca por uma teoria de movimento iônico não é das mais longas na medida em que tem sido observado que o movimento de íons num campo de quadrupolo pode ser descrito matematicamente pelas soluções das equações diferenciais de segunda ordem descritas originalmente por Emille Mathieu¹³; esta equação é conhecida como equação de Mathieu. Pela investigação de Mathieu da matemática da vibração de membranas tensionadas foi possível descrever soluções em termos de regiões de estabilidade e instabilidade. Nós podemos aplicar estas soluções e idéias de estabilidade e instabilidade na descrição das trajetórias de íons confinados em aparelhos quadrupolares e definir limites para a estabilidade das trajetórias. No intuito de adotar as soluções da equação de Mathieu devemos verificar se a equação de movimento de íons confinados num aparelho quadrupolar pode ser descrita pela equação de Mathieu. O caminho que seguiremos será o necessário para obtermos a expressão para força (massa x aceleração) na equação de Mathieu e comparar esta expressão com aquela para a força de um íon num campo de quadrupolo. Esta comparação, escrita abaixo em termos matemáticos simples, permite que expressemos as magnitudes e frequências dos potenciais aplicados nos eletrodos da armadilha iônica, as dimensões da armadilha iônica e as razões massa/carga de íons confinados, em termos dos parâmetros adimensionais a_u e q_u da equação de Mathieu. Como base, adotaremos a idéia das regiões de estabilidade no espaço a_u e q_u com o intuito de discutir o confinamento e limites dos íons gasosos nos aparatos de quadrupolo.

4.2. A equação de Mathieu

A forma canônica ou comumente aceita de equação de Mathieu é:

$$\frac{d^2 u}{d\xi^2} + (a_u - 2q_u \cos 2\xi)u = 0 \quad (2.2)$$

onde u representa os eixos coordenados x , y e z , ξ é um parâmetro adimensional igual a $\Omega t/2$ onde Ω é a frequência, t é o tempo e a_u e q_u parâmetros adimensionais adicionais conhecidos como parâmetros aprisionadores. A introdução de Ω não é de todo sem propósito desde que o mesmo reaparece como frequência radial (em rad/s) do potencial RF aplicado ao eletrodo anel. Pode ser mostrado que substituindo $\xi = \Omega t/2$ da Eq. (2.2) teremos que:

$$\frac{d^2 u}{dt^2} = \frac{\Omega^2}{4} \frac{d^2 u}{d\xi^2} \quad (2.3)$$

Substituindo a Eq. (2.3) na Eq. (2.2), substituindo Ωt por 2ξ , multiplicando todos os termos por m e re-arranjando a equação leva a:

$$m \frac{d^2 u}{dt^2} = \frac{-m\Omega^2}{4} (a_u - 2q_u \cos \Omega t)u \quad (2.4)$$

Notamos que o lado esquerdo da Eq. (2.4) pode representar a força de um íon, isto é, massa vezes aceleração em cada uma das direções x , y e z .

Cabe observar que o campo, nos aparelhos quadrupolares, é não-acoplado de tal forma que as forças nas três direções coordenadas podem ser determinadas separadamente. Consideremos a força na direção x , isto é F_x , experimentada por um íon de massa m e carga e em qualquer ponto dentro do campo quadrupolar dada pela expressão:

$$F_x = ma = m \frac{d^2 x}{dt^2} = -e \frac{\partial \phi}{\partial x} \quad (2.5)$$

Onde a é aceleração do íon, e é a carga eletrônica e ϕ é o potencial em qualquer ponto (x, y, z) dentro do campo. Similarmente, as expressões para F_y e F_z podem ser obtidas. Deve-se observar que a Eq. (2.5) relaciona a força no íon com o campo, dentro da armadilha iônica. O potencial quadrupolar ϕ pode ser expresso como:

$$\phi = \frac{\phi_0}{r_0^2} (\lambda x^2 + \sigma y^2 + \gamma z^2) \quad (2.6)$$

onde ϕ_0 é o potencial elétrico aplicado (o qual, como veremos mais tarde, é um potencial RF único ou em combinação com um potencial de corrente contínua), λ , σ e γ são grandezas constantes para as coordenadas x , y e z respectivamente, e r_0 é uma constante que é definida separadamente dependendo se o aparelho quadrupolar é uma armadilha iônica ou um filtro de massas. Pode ser visto pela Eq. (2.6) que o potencial aumenta quadraticamente com x , y e z . Em qualquer campo

elétrico é essencial que a condição de Laplace, que requer que o segundo diferencial do potencial num ponto seja igual a zero, seja satisfeita; a condição de Laplace assegura que o campo nas direções x , y e z é linear e não muda. Quando isto é feito, verifica-se que:

$$\lambda + \sigma + \gamma = 0 \quad (2.7)$$

Para a armadilha iônica temos $\gamma = \sigma = 1$ e $\lambda = -2$, enquanto que para o filtro de massas quadrupolar $\lambda = \sigma = 1$ e $\gamma = 0$. Substituindo os valores de $\gamma = \sigma = 1$ e $\lambda = -2$ na Eq. (2.6) se obtém para o potencial em qualquer ponto dentro do campo de quadrupolo na armadilha iônica quadrupolar a seguinte expressão:

$$\phi_{x,y,z} = \frac{\phi_0}{r_0^2} (x^2 + y^2 - 2z^2) \quad (2.8)$$

Esta equação pode ser transformada em coordenadas cilíndricas pelo emprego das transformações padrão $x = r \cos \theta$, $y = r \sin \theta$, $z = z$. Então a Eq. (2.8) torna-se:

$$\phi_{r,z} = \frac{\phi_0}{r_0^2} (r^2 \cos^2 \theta + r^2 \sin^2 \theta - 2z^2) \quad (2.9)$$

Quando aplicamos a identidade trigonométrica $\cos^2 \theta + \sin^2 \theta = 1$, obtemos:

$$\phi_{r,z} = \frac{\phi_0}{r_0^2} (r^2 - 2z^2) \quad (2.10)$$

O potencial elétrico aplicado, ϕ_0 , (isto é, aplicado ao eletrodo anel) pode ser um potencial de RF, $V\cos\Omega t$, ou uma combinação de um potencial DC, U , da forma

$$\phi_0 = U + V\cos\Omega t \quad (2.11)$$

onde Ω é a frequência angular em rad s^{-1} do campo RF. Note que Ω é igual a $2\pi f$ onde f é a frequência em Hertz.

Quando as expressões para ϕ_0 , dada na Eq. (2.11), e $\lambda = 1$ são substituídas na Eq. (2.6) e ϕ é diferenciado com respeito a x , obtemos a seguinte expressão para o gradiente de potencial:

$$\frac{\partial\phi}{\partial x} = \frac{2x}{r_0^2} (U + V\cos\Omega t) \quad (2.12)$$

Substituindo a Eq. (2.12) na Eq. (2.5) produz-se uma expressão para a força de um íon:

$$m \frac{d^2 x}{dt^2} = -\frac{2e}{r_0^2} (U + V \cos\Omega t)x \quad (2.13)$$

Nós podemos comparar diretamente os termos do lado direito das Eqs. (2.4) e (2.13), lembrando que u representa x , obtendo:

$$a_x = \frac{8eU}{mr_0^2\Omega^2}; \quad q_x = \frac{-4eV}{mr_0^2\Omega^2} \quad (2.14)$$

Quando esta derivação é repetida para a obtenção da força num íon na direção y , obtemos $q_x = -q_y$; esta relação é obtida desde que $\lambda = \sigma = -1$. Para a armadilha iônica quadrupolar verifica-se que $q_x = q_y$; esta igualdade é encontrada desde que $\lambda = \sigma = 1$ e $\gamma = -2$.

$$a_z = \frac{-8eU}{mr_0^2\Omega^2}; \quad q_z = \frac{4eV}{mr_0^2\Omega^2} \quad (2.15)$$

Ignoremos a_z (que é proporcional a U , isto é, um potencial CC) inicialmente, visto que muitos dos instrumentos de armadilhas iônicas comerciais não oferecem a flexibilidade de aplicação de um potencial DC aos eletrodos; desta forma a_z é igual a zero, o que corresponde ao modo mais comum de operação da armadilha iônica correspondente a operação no eixo q_z . A expressão de q_z na Eq. (2.15) contém a razão massa/carga para um dado íon, as dimensões da armadilha iônica, r_0 , a amplitude V do potencial de RF e a frequência radial Ω , isto é, todos os parâmetros necessários para o entendimento das várias operações da armadilha iônica. As soluções da equação de Mathieu nos são agora acessíveis e podem ser interpretadas em termos de estabilidade de trajetórias (e instabilidade) em cada uma das direções x , y (ou r) e z , do confinamento quando as condições correspondem simultaneamente a trajetórias estáveis em mais de uma direção, e a trajetórias características tais como as frequências seculares fundamentais do movimento iônico nas direções radial, r , e axial, z .

4.3. Os potenciais nos eletrodos

Podemos agora verificar os potenciais no eletrodo anel e eletrodos tampa da seguinte maneira, com referência a Fig. 20 e a Eq. (2.10). Considere a intersecção do plano radial central com a superfície do eletrodo anel onde $z = 0$ e $r = r_0$; o potencial no eletrodo anel é dado por:

$$\phi_{r_0,0} = \frac{\phi_0}{r_0^2} r_0^2 = \phi_0 \quad (2.16)$$

Agora consideremos a intersecção do eixo central com simetria cilíndrica com a superfície dos eletrodos tampa onde $r = 0$ e $z = z_0$. Reconsiderando a identidade da Eq. (2.1) e o potencial da Eq. (2.10), o potencial de cada eletrodo tampa é dado por:

$$\phi_{0,z_0} = \frac{\phi_0}{r_0^2} (-2z_0^2) = -\phi \quad (2.17)$$

No entanto, nenhuma armadilha iônica quadrupolar opera desta maneira, pelo contrário, os eletrodos tampa são mantidos num potencial de aterramento (exceto pela imposição de potenciais oscilantes de baixa amplitude, de centenas de milivolts a poucos volts). A aplicação de ϕ ao eletrodo anel e aos eletrodos tampa aterrados, acarreta o corte pela metade do intervalo de massas da armadilha iônica.

Com o objetivo de verificar os potenciais do eletrodo anel e eletrodos tampa em armadilhas iônicas comerciais, uma

equação alternativa para a Eq. (2.10) deve ser usada; esta equação é:

$$\phi_{r,z} = \frac{\phi_0(r^2 - 2z^2)}{2r_0^2} + c \quad (2.18)$$

onde c é uma constante. O potencial do eletrodo anel (Eq. (2.18) com $z = 0, r = r_0$) é dado por:

$$\phi_{r_0,0} = \frac{\phi_0 r_0^2}{2r_0^2} + c = \phi_0 \quad (2.19)$$

pela qual obtemos $c = \phi_0 / 2$. O potencial nos eletrodos tampa ($r = 0$ e $z = z_0$) é dado por:

$$\phi_{0,z_0} = \frac{-2\phi_0 z_0^2}{2r_0^2} + \frac{\phi_0}{2} = 0 \quad (2.20)$$

Então a equação 2.18 se reduz a:

$$\phi_{r,z} = \frac{\phi_0(r^2 - 2z^2)}{2r_0^2} + \frac{\phi_0}{2} \quad (2.21)$$

Os termos constantes não mudam as equações de movi-

mento, derivadas de diferenciais parciais, mas os potenciais ao longo das assíntotas das hipérbolas são mudados. Deve ser observado que um íon no centro de uma armadilha iônica comercial experimenta um potencial $\phi_0/2$ e “vê” um potencial $-\phi_0/2$ nos eletrodos tampa e um potencial $\phi_0/2$ no eletrodo anel.

4.4. A armadilha de íons “esticada”

Como foi discutido acima, os eletrodos da armadilha iônica são truncados de forma a obter um instrumento de trabalho prático, mas esta truncagem introduz componentes de multipolo como mostrado na Eq. (2.22)

$$\begin{aligned} \phi_{r,z} = & C_0^o + C_1^o z + C_2^o \left(\frac{1}{2} r^2 - z^2 \right) + C_3^o z \left(\frac{3}{2} r^2 - z^2 \right) \\ & + C_4^o \left(\frac{3}{8} r^4 - 3 r^2 z^2 + z^4 \right) + \dots \end{aligned} \quad (2.22)$$

Os coeficientes C_n^o , onde $n = 0, 1, 2, 3$, e 4 , correspondem às componentes de monopolo, dipolo, quadrupolo, hexapolo e octopolo, respectivamente, do potencial $\phi_{r,z}$. Para a armadilha iônica quadrupolar pura, somente os coeficientes correspondentes a $n = 0$ e $n = 2$ não tem o valor zero.

Para compensar estas componentes de multipolo de ordem maior, os eletrodos de aparelhos comerciais a partir de 1995 são construídos de tal forma que as distâncias entre os eletrodos de tampa tem sido aumentadas ou “esticadas”; os valores aumentaram cerca de 10,6%. No entanto não há correspondente modificação das formas dos eletrodos, o que poderia ser requerido de

forma a manter uma geometria quadrupolar pura.

As conseqüências imediatas são que as assíntotas dos eletrodos tampa não mais coincidem com àquelas do eletrodo anel. Além disso, $r_0^2 \neq 2z_0^2$. Com o intuito de compensar, em parte, o alargamento da armadilha iônica os parâmetros de aprisionamento são agora calculados usando os valores reais de z_0 e r_0 como se segue:

$$a_r = \frac{8eU}{m(r_0^2 + 2z_0^2)\Omega^2}; \quad q_r = \frac{-4eV}{m(r_0^2 + 2z_0^2)\Omega^2} \quad (2.23)$$

e

$$a_z = \frac{-16eU}{m(r_0^2 + 2z_0^2)\Omega^2}; \quad q_z = \frac{8eV}{m(r_0^2 + 2z_0^2)\Omega^2} \quad (2.24)$$

Quando $r_0^2 = 2z_0^2$ é substituído na Eq. (2.24), nós obtemos os parâmetros de aprisionamento da Eq. (2.15). Deve ser observado que para a armadilha iônica nos instrumentos LCQ™ e GCQ™, $r_0 = 0,707$ cm e $z_0 = 0,785$ cm de tal forma que a geometria foi esticada para aproximadamente 57%.

5. Regiões de trajetórias iônicas estáveis

A operação de armadilhas iônicas quadrupolares leva em conta o critério que governa a estabilidade (e instabilidade) da trajetória de um íon dentro de um campo, isto é, as condições

experimentais que determinam se um íon será estocado dentro de um aparelho ou será ejetado, e dessa forma perdido ou detectado externamente.

As soluções da equação de Mathieu possuem duas formas: (i) periódica mas instável, e (ii) periódica e estável. As soluções do tipo (i) são chamadas funções de Mathieu de ordem integral e formam as fronteiras das regiões instáveis no diagrama de estabilidade. As fronteiras que são referenciadas como *curvas características* ou *valores característicos*, correspondem aos valores de um novo parâmetro de aprisionamento, β_z , que são números inteiros, isto é, 0,1,2,3,...; β_z é uma função complexa de a_z e q_z para as quais nós retornaremos. As regiões de estabilidade correspondentes a soluções estáveis da equação de Mathieu na direção z estão sombreadas e marcadas *estáveis-z* na Fig. 21(a).

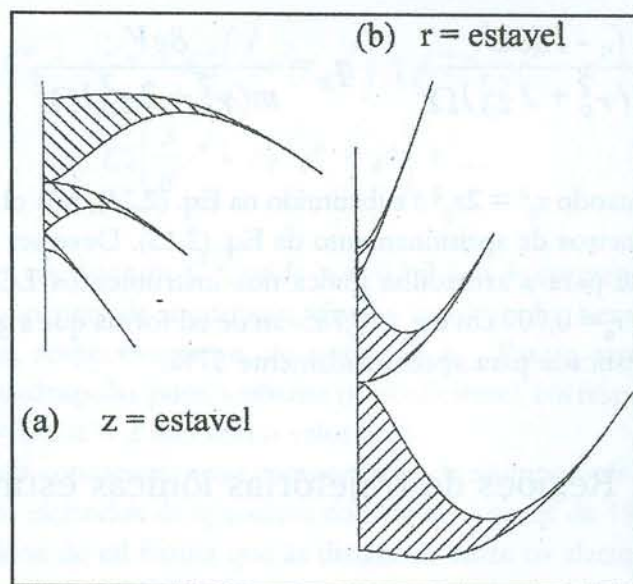


Figura 21 – Várias regiões de estabilidade de Mathieu para o campo de quadrupolo tridimensional. (a) diagramas para a direção z no espaço (a_z, q_z) ; (b) diagramas para a direção r no espaço (a_r, q_r) .

As regiões de estabilidade correspondentes às soluções estáveis da equação de Mathieu na direção r estão sombreadas e marcadas como *estáveis r* na Fig. 21(b); pode ser visto que elas são dobradas em magnitude ao longo da ordenada e invertidas. Pelas Eq. (2.23) e (2.24) pode ser visto que $a_z = -2q_z$ e $q_z = -2q_r$, isto é, os parâmetros de estabilidade para as direções r e z diferem por um fator -2 .

Os íons podem ser armazenados na armadilha iônica contanto que suas trajetórias sejam simultaneamente estáveis nas direções r e z ; tais trajetórias são obtidas na região mais próxima à origem, isto é, a região A na Fig. 22 a qual é delineada graficamente no espaço a_r, q_r .

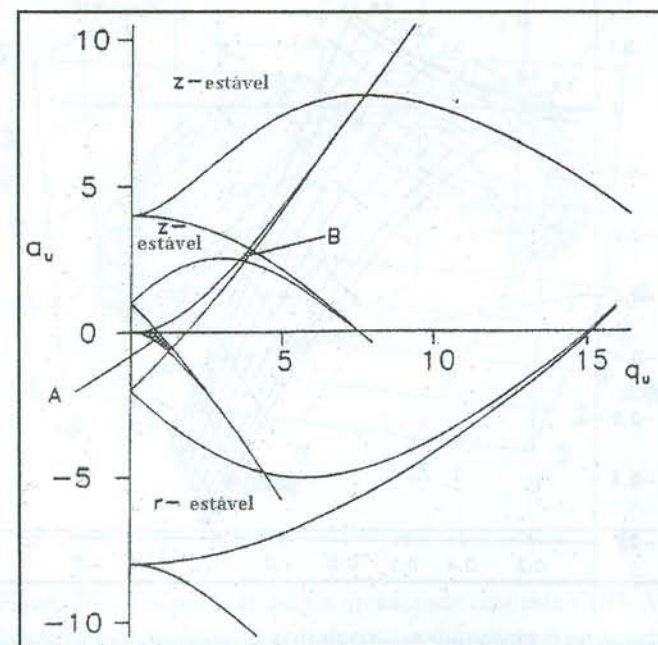


Figura 22 – Diagrama de estabilidade de Mathieu no espaço (a_u, q_u) para a armadilha iônica quadrupolar em ambas as direções r e z . As regiões de sobreposição simultânea são marcadas como A e B.

As regiões **A** e **B** são referenciadas como regiões de estabilidade. A região **A** é a de maior importância no momento (região **B** permanece por ser explorada) e é mostrada em maiores detalhes na Fig. 23. As coordenadas da região de estabilidade na Fig. 23 são os parâmetros de Mathieu a_z e q_z . Nesta figura coloca-se a_z versus q_z visto que u é função de r e z . Na Fig. 23 a fronteira de estabilidade $\beta_z = 1$ intercepta o eixo q_z em $q_z = 0,908$; este ponto de trabalho é do íon de menor razão massa/carga (isto é, massa de corte inferior) que pode ser armazenado na armadilha iônica.

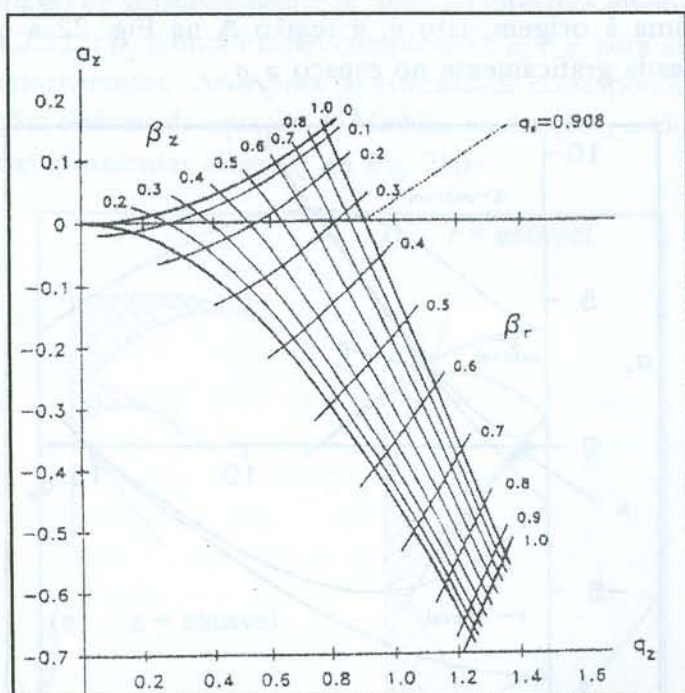


Figura 23 – Diagrama de estabilidade no espaço (a_z, q_z) para a região de estabilidade simultânea em ambas as direções r e z próximo à origem para a armadilha iônica quadrupolar tridimensional; as linhas iso- β_r e iso- β_z são mostradas no diagrama. O eixo q_z intercepta a fronteira $\beta_z = 1$ em $q_z = 0,908$, o qual corresponde ao q_{\max} no modo de instabilidade seletiva de massas.

6. Frequências seculares

Uma representação tridimensional de uma trajetória iônica, na armadilha iônica, como visto na Fig. 24, tem a aparência geral de uma curva de Lissajous ou figura-de-infinito, composta de duas componentes das frequências fundamentais $\omega_{r,0}$ e $\omega_{z,0}$ do movimento secular¹⁴. A descrição “fundamental” significa que existem outras frequências de maior ordem (n) e a família completa de frequências é descrita por $\omega_{r,n}$ e $\omega_{z,n}$.

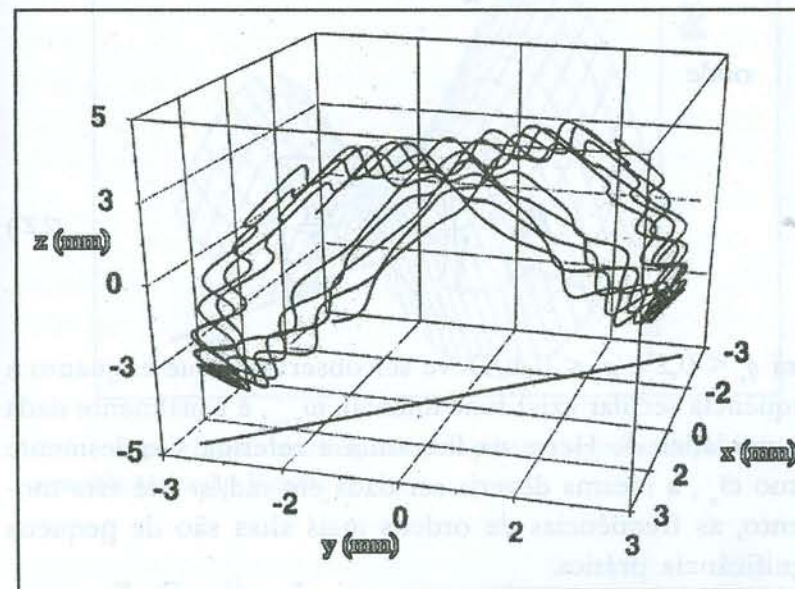


Figura 24 – Trajetória de um íon aprisionado com $m/z = 105$. A posição inicial foi selecionada randomicamente de uma população com uma distribuição inicial Gaussiana (FWHM de 1 mm); $q_z = 0,3$; velocidade inicial zero. A projeção sobre o plano x - y ilustra o movimento planar no espaço tridimensional. A trajetória desenvolve uma forma que se assemelha a um bumerangue achatado. (Ref. 14)

Estas frequências seculares são dadas por:

$$\omega_{u,n} = (n + \frac{1}{2}\beta_u)\Omega, \quad 0 \leq n < \infty \quad (2.25)$$

e

$$\omega_{u,n} = -(n + \frac{1}{2}\beta_u)\Omega, \quad -\infty < n < 0 \quad (2.26)$$

onde

$$\beta_u \approx \sqrt{\left(a_u + \frac{q_u^2}{2} \right)} \quad (2.27)$$

para $q_r < 0,2$ e $q_z < 0,4$. Deve ser observado que enquanto a frequência secular axial fundamental, $\omega_{z,0}$, é usualmente dada em unidades de Hertz na literatura e referida simplesmente como ω_z , a mesma deveria ser dada em rad/s. Até este momento, as frequências de ordens mais altas são de pequena significância prática.

Além disso, deve-se observar que a definição de β_u dada na Eq. (2.27) acima é somente uma aproximação, conhecida como aproximação de Dehmelt realizada por Hans Dehmelt que dividiu o Prêmio Nobel de Física de 1989 com Norman Ramsey e Wolfgang Paul; β_u é definido precisamente por uma expressão de fração contínua em termos a_u e q_u , como mostrado mais adiante no tratamento rigoroso da teoria quadrupolar

de armadilha iônica.

O movimento oscilatório do íon é resultado das ondulações na superfície potencial que pode ser visualizada como a rotação da superfície potencial (Fig. 25). A simulação da trajetória iônica foi levada a cabo utilizando-se o programa de simulação ITSIM¹⁵, enquanto que a superfície potencial foi gerada da Eq. (2.22) pelo cálculo de $\phi_{r,z}$ para $C_2^0 = 1$ e todos os outros coeficientes iguais a zero para passos incrementais de 1 mm em ambas as direções, radial e axial¹⁶.

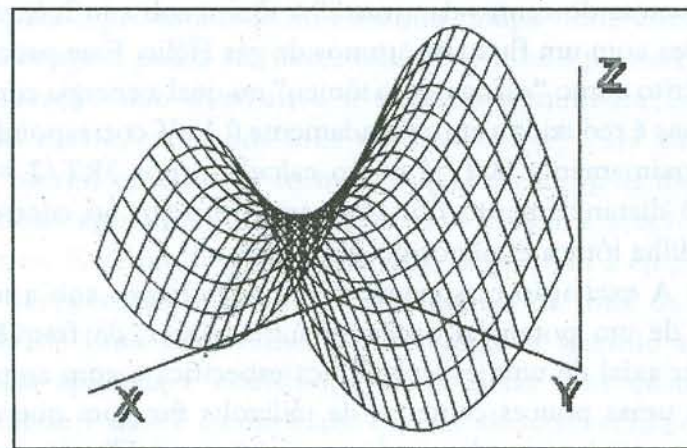


Figura 25 – Campo de quadrupolo puro, ou superfície de potencial, para a armadilha iônica quadrupolar.

7. Excitação ressonante

Da mesma forma que o movimento de íons confinados em uma armadilha iônica quadrupolar é caracterizado por duas frequências seculares, axial e radial, o movimento do íon pode sofrer excitação por irradiação ressonante por uma das frequências

citadas ou ambas. Tal irradiação pode ser efetivada pela aplicação de um pequeno potencial oscilatório suplementar de algumas centenas de milivolts através dos eletrodos tampa, isto é, no modo dipolar. A excitação ressonante, que se utiliza das frequências seculares axiais de íons confinados, tem se transformado numa poderosa técnica na espectrometria de massas de armadilha iônica quadrupolar devido à utilização de formas de onda pré determinadas de frequências específicas ou intervalos de frequência. Anteriormente à excitação ressonante das trajetórias iônicas, os íons são focalizados em direção às vizinhanças do centro da armadilha iônica sob a influência de colisões com um fluxo de átomos de gás Hélio. Este processo é descrito como "esfriamento iônico" no qual a energia cinética dos íons é reduzida a aproximadamente 0,1 eV, correspondente a aproximadamente 800 °K como calculado por $3RT/2 = 0,1$ eV. O distanciamento dos íons com respeito ao centro da armadilha iônica é menor do que 1 mm.

A excitação ressonante de íons resfriados sob a influência de um potencial oscilante suplementar, da frequência secular axial de uma espécie iônica específica e com amplitude de umas poucas centenas de milivolts faz com que estes íons se movam para longe do centro da armadilha iônica, de tal forma a experimentarem um forte campo de aprisionamento. Este processo de excitação iônica é freqüentemente referido como *cócegas* ou *Tickling*. Os íons sofrem uma aceleração adicional devida ao campo de aprisionamento de tal forma a adquirirem energias cinéticas de dezenas de elétron-volts.

A excitação ressonante é utilizada de várias formas: (i) Para remover íons durante a ionização de forma a isolar um intervalo estreito de razões massa/carga; neste caso, frequências de bandas de onda são aplicadas aos eletrodos tampa de maneira a excitar e ejetar muitas espécies iônicas

simultaneamente, deixando uma única espécie iônica (ou um pequeno intervalo de razões massa/carga) isolada dentro da armadilha iônica. (ii) Para aumentar a energia cinética iônica promovendo reações íon/molécula endotérmicas. (iii) Para aumentar a energia cinética de forma a depositar energia interna em íons através de colisões com troca de *momentum* com átomos de Hélio que, no limite, dissociam íons. Este modo de excitação ressonante é discutido em maiores detalhes na dissociação induzida por colisão. (iv) Para aumentar a energia cinética de forma a movimentar íons para a proximidade do eletrodo tampa onde uma corrente imagem possa ser detectada. Este modo permite uma mensuração não destrutiva e uma nova mensuração das razões massa/carga dos íons confinados. (v) Para aumentar a energia cinética de forma a causar o escape de íons do potencial aprisionador e desta forma causar a ejeção dos mesmos. Este modo pode ser usado tanto para a ejeção de íons desnecessários como no isolamento de íons ou para ejeção de íons seletivamente selecionados quando a frequência aplicada é varrida. (vi) Para ejetar íons quando a amplitude V da RF é rampeada. Este modo, conhecido como modulação axial, é usado em conjunto com o rampeamento de RF com o intuito de levar os íons à ressonância com a frequência fixada em aproximadamente $6 V_{(p,p)}$ um pouco antes de suas trajetórias se tornarem instáveis. Neste caso, íons de pequena razão massa/carga são removidos da influência perturbadora de íons de razões massa/carga maiores e são detectados com resolução adicional. Na modulação axial, a frequência ressonante é um pouco menos da metade da frequência principal Ω .

8. Referências bibliográficas

1. STAFFORD, G.C., Jr., KELLEY, P.E., SYKA, J.E.P., REYNOLDS, W.E., TODD, J.F.J. *Int. J. Massa Spectrom. Ion Processes.* 1984, 60, 85.
2. PAUL, W., STEINWEDEL, H. Apparatus for separating charged particles of different specific charges. *German Patent* 944,900, 1056; U.S. Patente 2,939,952, 7 de junho de 1960.
3. PAUL, W., *Angew. Chem.* 1990, 29, 739.
4. DAWSON, P.H., WHETTEN, N.R. *Adv. Electr. Eletron. Phys.* 1969, 27, 59.
5. DAWSON, P.H. *Quadrupole Mass Spectrometry and Its Applications*, Elsevier; Amsterdã, 1976.
6. MARCH, R.E., HUGHES, R.J., TODD, J.F.J. *Quadrupole Storage Mass Spectrometry*; Wiley Interscience; Nova Iorque, 1989.
7. TODD, J.F.J. *Massa Spectrom. Rev.* 1991, 10, 3.
8. COOKS, R.G., KAISER, R.E., Jr., *Accounts Chem. Res.* 1990, 23, 213.

9. GLISH, G.L., MCLUCKEY, S.A. *Int. J. Massa Spectrom. Ion Processes.* 1991, 106, 1.
10. MARCH, R.E. *Int. J. Massa Spectrom. Ion Processes.* 1992, 118/119, 71.
11. MARCH, R.E. e TODD, J.F.J. (Eds.) *Practical Aspects of Ion Trap Mass Spectrometry*, Vols. 1, 2 e 3, Modern Mass Spectrometry Ion Trap series, CRC Press, Boca Raton, Florida, 1995.
12. KNIGHT, R.D., *Int. J. Mass Spectrom. Ion Processes*, 1991, 106, 63.
13. MATHIEU, E. *J. Math. Pures Appl.* (J. Liouville) 1868, 13, 137.
14. NAPPI, M., WEIL, C., CLEVEN, C. D., HORN, L. A., WOLLNIK, COOKS, R. G. *Int. J. Mass Spectrom. Ion Processes.* 1997, 161, 77.
15. REISER, H. P., KAISER, R. E., Jr., COOKS, R. G. *Int. J. Mass Spectrom. Ion Processes.* 1992, 121, 49.
16. SPLENDORE, M., PLOMLEY, J.B., MARCH, R.E., METCALFE, C.D. *Eur Mass Spectrom. Ion Process.* 1997, 165/166, 595.

1. GILSH, C.L. *Journal of Polymer Science*, 1951, 10, 1.

2. MARBLE, J.W. *Journal of Polymer Science*, 1951, 10, 1.

3. MARCH, R.L. *Journal of Polymer Science*, 1951, 10, 1.

4. MARCH, R.L. *Journal of Polymer Science*, 1951, 10, 1.

5. MARCH, R.L. *Journal of Polymer Science*, 1951, 10, 1.

6. MARCH, R.L. *Journal of Polymer Science*, 1951, 10, 1.

7. MARCH, R.L. *Journal of Polymer Science*, 1951, 10, 1.

8. MARCH, R.L. *Journal of Polymer Science*, 1951, 10, 1.

9. MARCH, R.L. *Journal of Polymer Science*, 1951, 10, 1.

10. MARCH, R.L. *Journal of Polymer Science*, 1951, 10, 1.

1. Introduction

The present investigation is a study of the properties of the ionic trap in the polymer. The results are presented in the following sections.

CAPÍTULO 3

Cálculos dos parâmetros da armadilha iônica

The ionic trap in the polymer is a subject of great interest. The present investigation is a study of the properties of the ionic trap in the polymer. The results are presented in the following sections.

The ionic trap in the polymer is a subject of great interest. The present investigation is a study of the properties of the ionic trap in the polymer. The results are presented in the following sections.

The ionic trap in the polymer is a subject of great interest. The present investigation is a study of the properties of the ionic trap in the polymer. The results are presented in the following sections.

1. Introdução

No presente capítulo apresentaremos cálculos de parâmetros da armadilha iônica, além de abordar técnicas analíticas tais como: excitação ressonante, dissociação por colisão, espectrometria de massas "Tandem" e ionização química.

2. Parâmetros do *Ion Trap*

Em várias ocasiões, quando se trabalha com uma armadilha iônica quadrupolar, torna-se necessário calcular alguns dos parâmetros da armadilha iônica. Tais como q_z , o valor do corte de massa inferior VCMI, (verificar abaixo), β_z , a frequência secular, ω_z , e a profundidade do poço de potencial, \bar{D}_z . Em instrumentos de armadilha iônica moderna, estes cálculos podem ser realizados utilizando-se o software que acompanha o instrumento mas seria instrutivo examinar a maneira pela qual cada um dos parâmetros é calculado.

Consideremos um íon de butilbenzeno (m/z 134) numa armadilha iônica de dimensões normais que possui um eletrodo anel de raio $r_0 = 1,00 \text{ cm}$ e com $z_0 = 0,783 \text{ cm}$ (correspondente a espaçamento de eletrodos $2z_0$ de $15,66 \text{ mm}$) e sob as seguintes condições:

$$\begin{aligned}
 U &= 0; V = 757 V_{(o-p)} \text{ a } 1,05 \text{ MHz} \\
 \Omega &= 2\pi f = 2\pi \times 1,05 \times 10^6 \text{ rad s}^{-1} \\
 m &= 134 \text{ Daltons} = 134 \times 10^{-3} \text{ kg mol}^{-1} \\
 \text{Número de Avogrado} &= 6,022 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}
 \end{aligned}$$

2.1. Cálculo de q_z e VCMi (Valor de corte de massa inferior)

Da Eq. (2.24), sabemos que
$$q_z = \frac{8eV}{m(r_o^2 + 2z_o^2)\Omega^2}$$

Portanto,

$$\begin{aligned}
 q_z &= 8 (1.602 \times 10^{-19} \text{ C}) (757 \text{ kg m}^2 \text{ s}^{-2} \text{ C}^{-1}) (6,022 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}) / \\
 &\{ (134 \times 10^{-3} \text{ kg mol}^{-1}) ([1,000 + 1,226] \times 10^{-4} \text{ m}^2) (2\pi \times 1,05 \\
 &\times 10^6 \text{ s}^{-1})^2 \} = 0,450
 \end{aligned}$$

Verificou-se que m/z 134 tem um valor de q_z de 0,450, mas qual o valor de VCMi para um valor de q_z um pouco menor que 0,908? Como $m \times q_z = \text{constante}$ com V constante, temos pela Eq. (2.24) que o valor de VCMi pode ser calculado como: $(\text{VCMi}) (0,908) = (m/z 134)(0,450)$

Portanto temos,

$$\begin{aligned}
 \text{VCMi} &= (m/z 134)(0,450)/0,908 \\
 &= m/z 66,4
 \end{aligned}$$

ou seja, com um potencial de $757 V_{(o-p)}$ aplicado ao eletrodo anel, somente aqueles íons com $m/z > 66,4$ serão armazenados. O

potencial V a ser aplicado ao eletrodo anel para efetivar um dado VCMi é dado por:

$$V = (\text{VCMi}) \times (757 V_{(o-p)}) / (m/z 66,4) = (11,40 \times \text{VCMi}) V_{(o-p)}$$

Este cálculo é particularmente útil quando um íon está para ser fragmentado e desejamos saber qual o limite inferior de massa/carga para armazenamento de íons fragmentos, isto é, a massa de corte inferior.

2.2. Cálculo de β_z

Da Eq. (2.27) observamos que β_z é dado aproximadamente por $(q_z^2/2)^{1/2}$. Então, quando $q_z = 0,450$, $\beta_z = 0,318$. No entanto, nós excedemos o limite de aproximação relacionando q_z e β_z e desta forma o valor calculado para β_z é aproximadamente 5% mais alto. Para m/z 1340, onde $q_z = 0,045$ a aproximação acima é válida, onde o valor de $\beta_z = 0,0318$.

2.3. Cálculo de ω_z

Da Eq. (2.25), a frequência fundamental secular axial, ω_z , (ou, mais propriamente, $\omega_{z,0}$) é dado por $\beta_z \Omega / 2$ então, quando $\beta_z = 0,318$ e $\Omega = 1,05 \times 10^6 \text{ rad s}^{-1}$, $\omega_z = 1,049 \times 10^6 \text{ rad s}^{-1}$ ou, mais convencionalmente, $\omega_z = 167 \text{ kHz}$; ω_z é correspondentemente 5% mais alta. No entanto, para m/z 1340, ω_z é de 16,7 kHz.

2.4. Cálculo do intervalo de massas

O limite superior do intervalo de massas é dado pela razão massa/carga possuindo um valor de exatamente 0,900 quando a amplitude máxima de RF é aplicada ao eletrodo anel. Da Eq. (2.24) é visto que $m \times q_z / V = \text{constante}$; esta constante pode ser avaliada da expressão acima para q_z como 0,0797. Com $q_z = 0,900$ e $V = 7340 V_{(o-p)}$, o intervalo de massas é calculado como sendo 640 Daltons.

2.5. Cálculo da extensão do intervalo de massas

Com $V = 7340 V_{(o-p)}$ e ejeção do íon, provocada pela modulação axial com $q_z = 0,900$, o limite superior de massa da armadilha iônica é de 650 Da; isto é, para m/z 650, $q_z = 0,900$. No entanto, sob estas condições de aprisionamento, os íons de m/z 1300 permanecem armazenados na armadilha iônica e tem um valor de q_z de 0,450. Se uma excitação ressonante é realizada para $q_z = 0,45$ com excitação em 167 kHz (ver acima), íons de m/z 1300 estariam no ponto de ejeção para a máxima amplitude de RF e o intervalo de massas da armadilha iônica poderia ser dobrado para 1300 Da. Similarmente, com excitação ressonante em $q_z = 0,045$, o intervalo de massas deveria ser estendido para 1300 Da. Este método tem sido aplicado com grande sucesso utilizando-se modulação axial com baixo valor de q_z e uma frequência Ω um pouco menor, de tal forma que o intervalo de massa/carga foi estendido para 72000 Da. por carga ¹.

2.6. Cálculo da resolução de massas

A razão de varredura de massa normal para armadilhas iônicas da Finnigan e Varian antes de 1995 era de 5555 Da s⁻¹ sobre uma varredura de massa normal de 10 a 650 Da, a largura de pico foi mantida a aproximadamente de 0,5 Da. A resolução de massa é definida como a razão massa/largura de pico de tal forma que a resolução de massa aumenta com a massa. No entanto esta afirmação é de alguma forma dúbia, como pode ser visto pelo seguinte exemplo: a resolução de massa para m/z 650 é de 1300. O comportamento real do instrumento é padronizado pela largura dos sinais iônicos produzidos durante a ejeção. Reduzindo a razão de varredura, observou-se ² que a largura do pico foi reduzida sendo que, para uma dada massa, a resolução de massas aumentou. Enquanto que em instrumentos de pesquisa, larguras de pico menores que 3 mDa. têm sido observadas, as larguras de pico mais estreitas em instrumentos comerciais são de 0,2 Da de tal forma que para m/z 2000, uma resolução de massa de aproximadamente 10.000 é atingida.

2.7. Cálculo de \bar{D}_z

A importância fundamental da profundidade do poço de potencial é a de que o mesmo determina a quantidade de energia cinética que um íon pode adquirir através de excitação ressonante, antes de ser ejetado da armadilha iônica. A magnitude do poço de potencial na direção z pode ser estimada da

aproximação de: $\bar{D}_z \approx q_z V/8$. Então, para o nosso exemplo de m/z 134 com $q_z = 0,450$, obtemos: $\bar{D}_z \approx 0,45.757/8 = 43 V$

3. Operação da armadilha iônica como um espectrômetro de massas

Nós utilizaremos dioxina (2,3,7,8-tetraclorodibenzo-*p*-dioxina) com a intenção de ilustrar o uso da armadilha iônica como espectrômetro de massas; dioxina é um excelente exemplo da aplicação da espectrometria de massas de armadilha iônica na química analítica. Compostos como as dioxinas são freqüentemente analisados de misturas complexas onde os mesmos podem estar presentes em quantidades a níveis de traço e sob tais circunstâncias, a cromatografia gasosa se constitui num método comum para introdução de amostras; neste exemplo utilizaremos uma concentração de 400 pg de dioxina dissolvidos em 2 μ L de *n*-nonano. A pressão de Hélio na armadilha iônica é mantida por volta de 10^{-3} Torr de modo a prover um "resfriamento" adequado dos íons formados; se o Hélio pode ser usado diretamente do cilindro, o carregador de gás Hélio que flui através do cromatógrafo gasoso provê normalmente uma pressão adequada na armadilha iônica.

Moléculas de dioxina eluem diretamente para a armadilha iônica onde as mesmas são bombardeadas com elétrons de 50 a 80 eV emitidos de um filamento aquecido e direcionados para o interior da armadilha iônica como mostrado na Fig. 26 (Passo 1). A duração da ionização é suficiente para produzir um número de íons pré-selecionado, num processo conhecido como Controle de Ganho Automático (CGA).

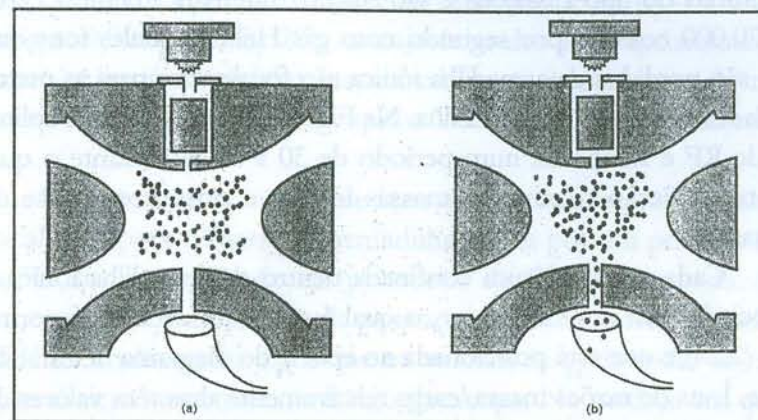


Figura 26. Uma vista geral do MS-Ion Trap. Passo (a): uma amplitude de aprisionamento de RF é aplicada de 0-30 ms, intervalo no qual os íons são formados de moléculas da amostra e então armazenados. Passo (b): Uma amplitude de RF é rampeada num período de 30 a 85 ms, intervalo no qual ocorre ejeção seletiva de massas iônicas e análise de massas.

Íons formados durante um intervalo de ionização de 200 μ s são usados como escala de tempo de ionização de forma a produzir o número requerido de íons. Os íons assim formados sofrem a influência imediata do potencial aprisionador dentro da armadilha iônica. Durante a ionização, o eletrodo anel é levado a uma voltagem V_0 de RF inicial a uma freqüência fixa ($f \approx 1$ MHz em vários instrumentos) de tal forma que todos os íons, num dado intervalo de razão massa/carga, sejam aprisionados dentro do campo de quadrupolo imposto. O valor inicial da voltagem de RF impõe um valor de massa de corte inferior (VMCI), usualmente no intervalo m/z 20-50, e desta forma os íons com razões massa/carga pequenas não são armazenados. Nenhum potencial de CC é aplicado entre os eletrodos anel e de tampas ($U = 0$) e assim o campo de confinamento é puramente oscilatório. Durante e depois da ionização, os íons seguem

trajetórias do tipo Lissajous e são sujeitos simultaneamente a cerca de 20.000 colisões por segundo com gás Hélio. Aqueles íons que não são perdidos da armadilha iônica são focalizados para as proximidades do centro da armadilha. Na Fig. 26 (Passo b), uma amplitude de RF é rampeada num período de 30 a 85 ms durante o qual ocorre a ejeção seletiva de massas iônicas e posterior análise de massas.

Cada espécie iônica confinada dentro da armadilha iônica é associada com um valor de q_z , o qual é calculado de acordo com a Eq. (2.24) e que está posicionada no eixo q_z do diagrama de estabilidade. Íons de razões massa/carga relativamente altas têm valores de q_z próximos à origem enquanto que íons de pequena razão massa/carga tem valores de q_z que se dirigem para a fronteira de estabilidade com $\beta_z = 1$. Isto está representado no gráficos da Fig. 27 (a).

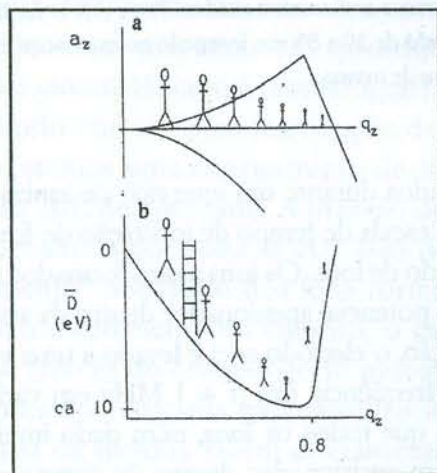


Figura 27. — a) Representação esquemática dos pontos de trabalho, isto é, coordenadas no espaço a_z , q_z , no diagrama de estabilidade para várias espécies de íons armazenados. A ordenação dos pontos de trabalho com respeito às razões massa/carga é descrito pelas figuras humanas que diferem em tamanho. b) Íons, como mostrados, residem próximos à base de seus respectivos poços de potencial axiais de profundidade \bar{D}_z ; a escada representa a oportunidade para a ejeção ressonante de uma certa espécie iônica.

Na intersecção da fronteira de estabilidade de $\beta_z = 1$ e do eixo $q_z = 0,908$ (ver Fig. 23), as trajetórias dos íons aprisionados tornam-se instáveis axialmente, de tal forma que os íons de razões massa/carga menores do que o VCMi não serão armazenados.

Uma vez que a nuvem de íons dentro da armadilha iônica é focalizada para o centro da armadilha iônica por um período de 1 a 30 ms, a amplitude do potencial de RF é rampeada. O rampeamento da amplitude de potencial, o qual é descrito como varredura analítica, faz com que os valores de q_z de todas as espécies iônicas aumentem ao longo da rampa. Na medida em que o valor de q_z para cada espécie iônica alcança o valor de 0,908, os íons são ejetados axialmente através dos eletrodos tampa. Este método de ejeção iônica, que pode ocorrer somente nas fronteiras do diagrama de estabilidade é referido como instabilidade de massa axial seletiva e tem sido suplantada pelo uso da modulação axial. Originalmente, a modulação axial foi o nome dado à ejeção ressonante de íons numa frequência de 485 kHz e com um valor de q_z um pouco menor do que 0,908.

Quando a amplitude de RF é rampeada, os íons entram em ressonância a 485 kHz na medida em que seus valores de q_z aproximam-se de 0,908. Desta maneira, os íons são ejetados axialmente em ordem crescente de razão massa/carga. Enquanto íons são focalizados próximos do centro da armadilha iônica analogamente a uma cebola, a ejeção ressonante tem o efeito de remover os íons de pequenas razões massa/carga residentes na camada mais interna da cebola sob a influência de perturbações de carga espacial induzidas por outras espécies iônicas e assim os íons são ejetados livres da carga espacial e com melhoria na resolução de massas. Uma vantagem adicional da ejeção ressonante é de que a mesma pode ser realizada com qualquer frequência. A ejeção ressonante é descrita pictograficamente pela escada da Fig. 27(b)

onde íons residem próximos à base de seus respectivos poços de potencial axiais de profundidade z . A escada representa a oportunidade para ejeção ressonante de uma espécie iônica em qualquer frequência. Para a modulação axial, a escada é posicionada num valor de q_z apenas um pouco menor que 0,908. Os íons ejetados por ressonância passam através de buracos nos eletrodos tampa de tal forma que somente metade deles atingem o multiplicador de elétrons, localizado atrás de um dos eletrodos tampa. Os sinais iônicos criados produzem um espectro de massas em ordem crescente de razão massa/carga. A armadilha iônica de quadrupolo funciona como um espectrômetro de massas quando operado desta maneira.

Um espectro de massas é obtido acionando a função de varredura de um número de vezes previamente especificado pelo número de microvarreduras. No exemplo a seguir, obteve-se um espectro de massas no qual um arquivo de massas espectral foi gerado a cada segundo. O espectro de massas do 2,3,7,8-tetraclorodibenzo-*p*-dioxina obtido desta maneira é mostrado na Fig. 28. M^+ é um íon de m/z 320 e o íon $[M + 2]^+$ do "cluster" molecular que é visto em m/z 322 corresponde à inclusão de um átomo de ^{37}Cl ; o íon de m/z 259 é um fragmento iônico primário que existe devido à perda de COCl de $[M + 2]^+$ e de CO^{37}Cl de $[M + 4]^+$. O pico de massa m/z 334 é $[M + 2]^+$ de uma quantidade relativamente pequena de ^{13}C marcado $^{13}\text{C}_{12}$ -2,3,7,8-tetraclorodibenzo-*p*-dioxina, M^+ de m/z 332, adicionado à amostra injetada.

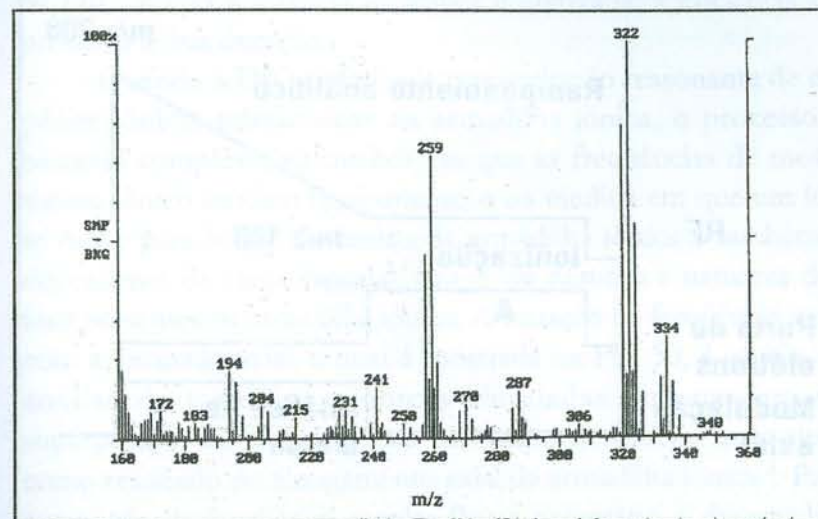


Figura 28. Espectro de Massas do 2,3,7,8-tetraclorodibenzo-*p*-dioxina. O íon $[M + 2]^+$ do "cluster" molecular é mostrado em m/z 322 enquanto que um traço de $^{13}\text{C}_{12}$ -2,3,7,8-tetraclorodibenzo-*p*-dioxina é mostrado em m/z 334. O processo de fragmentação primário corresponde à perda de COCl , gerando as massa m/z 259 e 270, respectivamente.

4. Função de varredura

A seqüência de eventos descrita acima pode ser expressa sucintamente na função de varredura, que mostra a variação temporal de todos os potenciais aplicados aos eletrodos da armadilha iônica. Uma função de varredura é uma representação visual da seqüência de segmentos de programa no "software" que controla a operação da armadilha iônica. A função de varredura para a operação espectrométrica de massas da armadilha iônica, descrita acima, é mostra na Fig. 29.

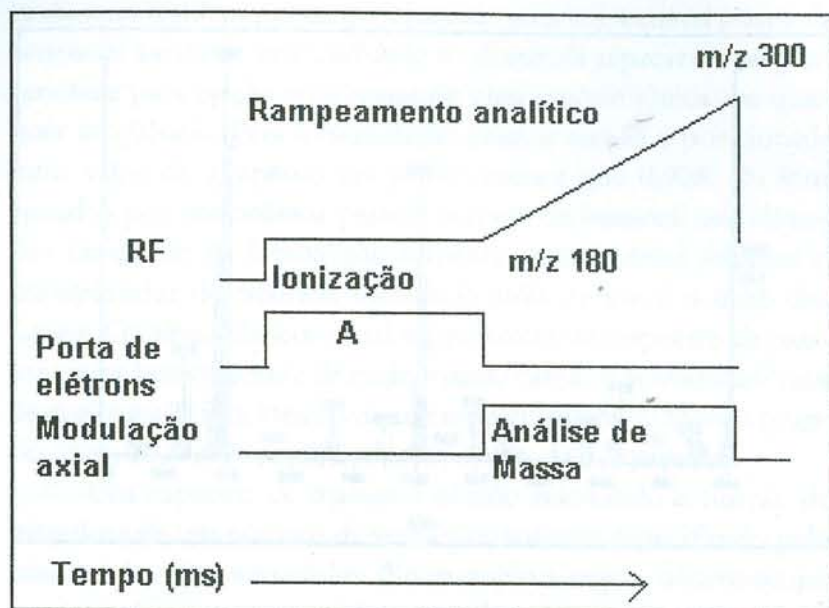


Figura 29. Função de varredura para a obtenção de espectro de massas por impacto de elétrons. A função de varredura mostra o período de ionização, A, seguido imediatamente pelo rampeamento analítico juntamente com a modulação axial. Note que a pré-varredura para o algoritmo de controle de ganho automático não é mostrada.

5. Dissociação induzida por colisão

Dissociação induzida por colisão (DIC) de uma espécie iônica, numa armadilha iônica quadrupolar, tem se tornado uma técnica poderosa tanto para a determinação de estruturas iônicas quanto para a determinação analítica de, por exemplo, compostos de interesse ambiental como dioxinas. Antes de serem explorados cada um destes usos, consideremos inicialmente o proces-

so DIC, como a dissociação iônica é efetivada, a eficiência do processo e sua duração.

Quando a DIC é efetivada por excitação ressonante de espécies iônicas selecionadas na armadilha iônica, o processo é bastante complexo, na medida em que as frequências de movimento iônico mudam ligeiramente, e na medida em que um íon se move para longe do centro da armadilha iônica e também é dependente de carga espacial, isto é, do número e natureza dos íons presentes na armadilha iônica. A variação na frequência axial com a excursão axial, a qual é mostrada na Fig. 30, é obtida da análise de trajetórias iônicas simuladas que nascem da superposição de componentes de campo de ordens mais altas, como resultado do alongamento axial da armadilha iônica³. Para a variação da frequência secular faz-se necessário o desenvolvimento de estratégias para a otimização da DIC, particularmente quando a duração da irradiação deve ser minimizada, como em aplicações analíticas em Cromatografia Gasosa acoplada a Espectrometria de massas (CG/EM). Estas estratégias incluem modulação de frequência secular, irradiação de frequência única com modulação RF e irradiação de múltipla frequência. Sob a influência da aplicação de voltagem de excitação ressonante, os íons se movem para longe do centro e em direção a um potencial maior onde os mesmos são acelerados (sob a influência de potenciais maiores, mais do que por voltagem de excitação ressonante apenas) de tal forma que suas energias cinéticas são aumentadas. Colisões subseqüentes com átomos do gás "desacelerador" levam ao aumento da energia interna do íon. Os íons experimentam rápidas mudanças na energia cinética, numa escala de tempo de milisegundos.

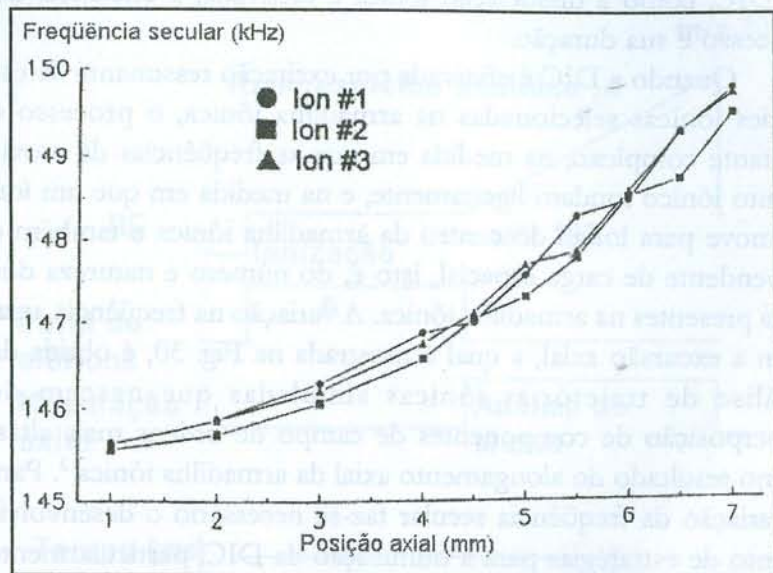


Figura 30. Variação da frequência axial secular iônica como função da excursão axial do centro da armadilha iônica. Trajetórias iônicas foram calculadas para três íons com m/z 134, #1 (●), #2 (■), #3 (▲), com $q_z = 0,4$ e sujeitos a excitação ressonante. Apesar dos três íons diferirem em suas posições iniciais e velocidades, todos estavam próximos ao centro da armadilha iônica e haviam sido “resfriados” por colisão. Quando excursões espaciais específicas haviam sido alcançadas, a excitação foi cessada e a trajetória sujeita à análise de frequência.

Em aplicações analíticas, o objetivo usual é dissociar todos os íons isolados e maximizar o aprisionamento dos fragmentos iônicos produzidos. Para que sejam atingidos estes objetivos, requer-se um balanceamento da energia cinética a ser atingida e desta forma a energia interna iônica pode ser acumulada incrementalmente e rapidamente. Enquanto isto, é prevenida a ejeção tanto de fragmentos iônicos como de íons isolados. A perda incremental de energia interna em colisões pode ocorrer tanto com átomos do gás “desacelerador” e

moléculas da amostra quanto pode ocorrer devido à mudança de carga com moléculas da amostra; estes mecanismos de perda meramente freiam a acumulação total de energia interna na medida em que não existe perda total de carga envolvida.

A maneira pela qual a variável tempo é tratada, é de enorme importância na DIC. O tempo total durante o qual os íons são sujeitos a colisões e o tempo total durante o qual os íons são sujeitos a irradiação, podem ser usados como parâmetros variáveis para dissociação num caminho de fragmentação escolhido. Quando o modo de irradiação influencia também diretamente na fragmentação, períodos alternados de irradiação (com colisões) e “resfriamento” por colisão podem alterar substancialmente a abundância dos fragmentos iônicos. Durante um período de irradiação, as energias cinéticas médias dos íons aumentam juntamente com suas energias internas. Durante um período subsequente de “resfriamento” por colisão no qual a voltagem de excitação é removida, as energias cinéticas dos íons são mais rapidamente diminuídas do que suas energias internas. Dessa forma os íons tornam-se cineticamente relaxados durante um período de resfriamento e a amostra, uma vez mais, permanece dentro do poço de potencial mesmo que a energia interna ganha seja virtualmente não enfraquecida. Os íons excitados internamente, cineticamente resfriados e focalizados próximos ao centro da armadilha iônica, podem ser excitados mais tarde durante o próximo período de irradiação. Desta maneira, vários elétron-volts de energia interna podem ser depositadas nos íons de forma a acessar caminhos de fragmentação de altas energias de ativação.

6. Espectrometria de massas "Tandem"

Espectrometria de massas "Tandem" (do latim: no comprimento), abreviadamente escrita como MS/MS, é a prática de realizar uma operação seletiva de massas uma após a outra, da mesma maneira que um ciclista se senta atrás do outro numa bicicleta de vários pedais. O objetivo da primeira operação seletiva de massas é isolar a espécie iônica designada como íon-pai, enquanto que a segunda operação é determinar as razões massa/carga do fragmento, ou produto formado por DIC dos íons-pais. A MS/MS pode ser efetuada no espaço, posicionando um espectrômetro de massas após o outro, ou realizando operações seletivas de massas sucessivas no tempo, na armadilha iônica quadrupolar. A armadilha iônica oferece duas vantagens principais quando usada no modo MS/MS. Primeiramente, a armadilha iônica opera num modo pulsado, quando comparado com instrumentos quadrupolares de setor e de triplo estágio que operam num modo contínuo, e dessa forma pode acumular íons seletivamente ao longo do tempo. Desta forma, um número de íons-alvo podem ser selecionados de maneira a garantir uma razão constante de sinal/ruído sobre um largo intervalo de concentrações do eluente.

Uma desvantagem da acumulação iônica é a de que a intensidade do sinal iônico resultante pode corresponder a integração da concentração do eluente ao longo de 25 ms. Em segundo lugar, a DIC na armadilha iônica é modelada por algumas centenas de colisões de massa iônicas selecionadas com átomos de Hélio. Sob estas condições, a energia transferida em uma única colisão é raramente maior que um "quantum" vibracional, de tal forma que os canais de reações de dissociação com energias de ativação mais baixas são acessados quase que exclusiva-

mente. Este comportamento é altamente vantajoso em química analítica onde a carga total é conservada dentro de uma única espécie de fragmento iônico. No entanto, períodos alternados de excitação e resfriamento por colisão podem ser usados para acessar canais de reações de dissociação de energias de ativação mais altas. Além disso, é possível dissociar completamente os íons acumulados seletivamente por massa confinando, dentro da armadilha iônica, fragmentos iônicos que se originam de 90% dos íons acumulados seletivamente por massa em casos favoráveis.

Para obter DIC com tal eficiência (definida como 100 vezes a soma do produto das intensidades dos sinais iônicos pelo íon-pai), quando a armadilha iônica é acoplada à cromatografia gasosa, torna-se imperativo que as condições da excitação ressonante sejam otimizadas com respeito à duração do episódio DIC. Aqui, nós utilizamos irradiação de multifrequência (IMF) que tem se mostrado um método efetivo para DIC porque exhibe alta eficiência e requer um período relativamente curto de irradiação, aproximadamente 10 ms.

6.1. (MS)²

Aqui o MS/MS é ilustrado usando-se uma extensão do exemplo da dioxina usado na discussão anterior. Esta aplicação ⁴, apesar de não ilustrar o último limite de sensibilidade da armadilha iônica que se constitui em algumas centenas de fentogramas de dioxina, ilustra a alta sensibilidade da armadilha iônica na determinação de congêneres co-eluentes de dioxinas. Policlorodibenzo-p-dioxinas (PCDDs) e policlorobenzofuranos (PCDFs) são compostos organo-clorados persistentes no meio ambiente; muitos destes cloro-congêneres são obtidos por inci-

neração de restos industriais e municipais, exaustão de automóveis e manufatura de produtos cloro-fenólicos. Os compostos que tem as mais altas toxicidades são identificados como congêneres que possuem substituição 2,3,7,8-tetracloro (Fig. 31). Quando a cromatografia gasosa é acoplada à espectrometria de massas, cloro-congêneres individuais podem ser detectados em níveis de centenas de fentogramas. A alta especificidade ou poder de informação que é possível se obter com GC/MS/MS, é alcançada pela observação de sinais específicos de fragmentos iônicos, tal como $[M-COCl]^+$, de uma espécie iônica isolada M^+ formada por M que elui dentro de uma janela específica de tempo de retenção. Os estágios essenciais do MS/MS são mostrados na função de varredura para a dioxina (Fig. 32).

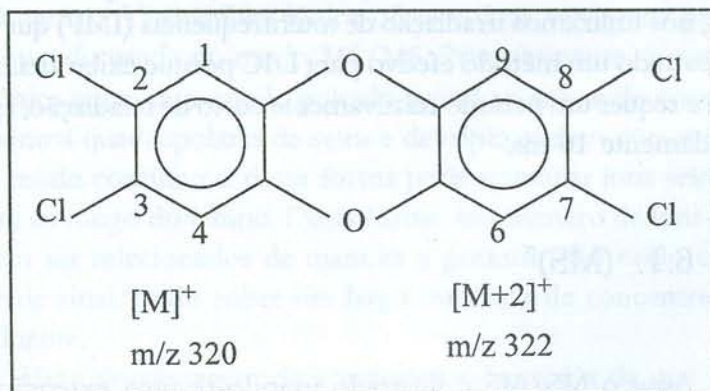


Figura 31: Molécula de 2,3,7,8 tetraclorodibenzo-p-dioxina (T_4CDD) representada como $[M]$. Detalhe do peso molecular do íon desta molécula $[M]^+$ cuja razão m/z é 320. Detalhe do peso molecular do íon $[M+2]^+$ contendo um único átomo de ^{37}Cl cujo valor de m/z é 322.

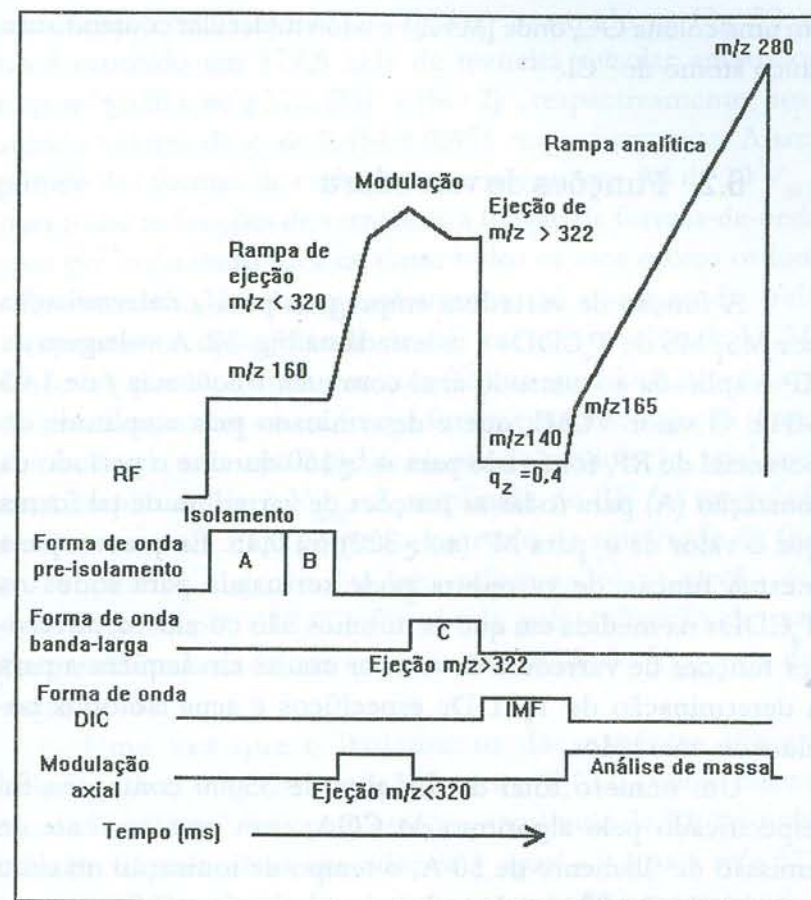


Figura 32. Função de varredura por MS/MS da dioxina (T_4CDD); a pré varredura do CGA não é mostrada.

É instrutivo examinar esta função de varredura antes das explanações sobre ionização, isolamento iônico, período de “resfriamento”, DIC e rampeamento analítico num intervalo de massa selecionado de forma a detectar íons-produto.

Nós examinaremos o MS/MS de $[M]^+$ e $[M+2]^+$ para T_4CDF , T_4CDD e seus padrões internos (marcados) em seguida à eluição

em uma coluna GC, onde $[M+2]^+$ é o íon molecular contendo um único átomo de ^{37}Cl .

6.2. Funções de varredura

A função de varredura empregada para a determinação por MS/MS de $T_4\text{CDDs}$ é mostrada na Fig. 32. A voltagem de RF é aplicada ao eletrodo anel com uma frequência f de 1,05 MHz. O valor VCMI, que é determinado pela amplitude do potencial de RF, foi fixado para m/z 160 durante o período da ionização (A) para todas as funções de varredura de tal forma que o valor de q_z para M^+ (m/z 320) foi 0,45. Enquanto que a mesma função de varredura pode ser usada para todos os $T_4\text{CDDs}$ na medida em que os mesmos não co-eluem, diferentes funções de varredura devem ser usadas em seqüência para a determinação de $T_4\text{CDDs}$ específicos e seus isótopos co-eluentes marcados.

Um número total de íon-alvo de 35000 contagens foi especificado pelo algoritmo do CGA; com uma corrente de emissão de filamento de 50 A, o tempo de ionização máximo empregado foi 20 ms. As voltagens alternadas suplementares aplicadas aos eletrodos de tampa em uma forma dipolar, são referidas como formas-de-onda; estas formas-de-onda são empregadas para o isolamento do íon, excitação iônica e modulação axial. Uma forma-de-onda de pré isolamento foi imposta durante a ionização A e prolongada depois da suspensão da ionização durante o período B. A forma-de-onda de pré isolamento consistiu de múltiplas frequências cobrindo um intervalo de 3,7-513,5 kHz com um nó correspondendo à frequência dos íons moleculares a serem isolados. Para o exemplo de

uma função de varredura do $T_4\text{CDD}$ mostrado na Fig. 32, o nó é centrado em 174,5 kHz de maneira a isolar ambos os íons m/z 320 e m/z 322, $[M]^+$ e $[M+2]^+$, respectivamente, possuindo valores de q_z de 0,454 e 0,451 respectivamente. A amplitude das formas de onda para pré isolamento foi de $20 V_{(0-p)}$ para todas as funções de varredura; a função de formas-de-onda para pré isolamento foi a de ejetar todos os íons exceto os íons selecionados. Um bom isolamento foi conseguido pelo rampeamento da amplitude de RF até que o valor de VCMI fosse um pouco menor que m/z 320 no qual íons específicos de menores razões massa/carga foram ejetados; a ejeção iônica foi facilitada pela aplicação conjunta de modulação axial com uma amplitude de $3 V_{(0-p)}$. A amplitude de RF foi modulada moderadamente num pequeno intervalo de amplitude de forma a garantir a ejeção dos íons selecionados. A ejeção dos íons com $m/z > 322$ (C) foi obtida pela aplicação de uma forma-de-onda de banda larga, de amplitude $30 V_{(0-p)}$ e de duração de 5 ms.

Uma vez que o isolamento das espécies iônicas selecionadas (m/z 320 e m/z 322 para o $T_4\text{CDD}$ como ilustrado na Fig. 33 (a)) foi completado, a amplitude de RF foi reduzida de forma a obter um valor de q_z igual a 0,4 para m/z 322; para $T_4\text{CDD}$, um valor q_z de 0,4 para m/z 322 corresponde a um VCMI de m/z 142. A largura da banda da forma-de-onda empregada para a realização da DIC usando Irradiação de Multifrequência, IMF, foi composta de 13 componentes de frequência espaçados em intervalos de 0,5 kHz de maneira a cobrir uma banda de frequências de 6 kHz.

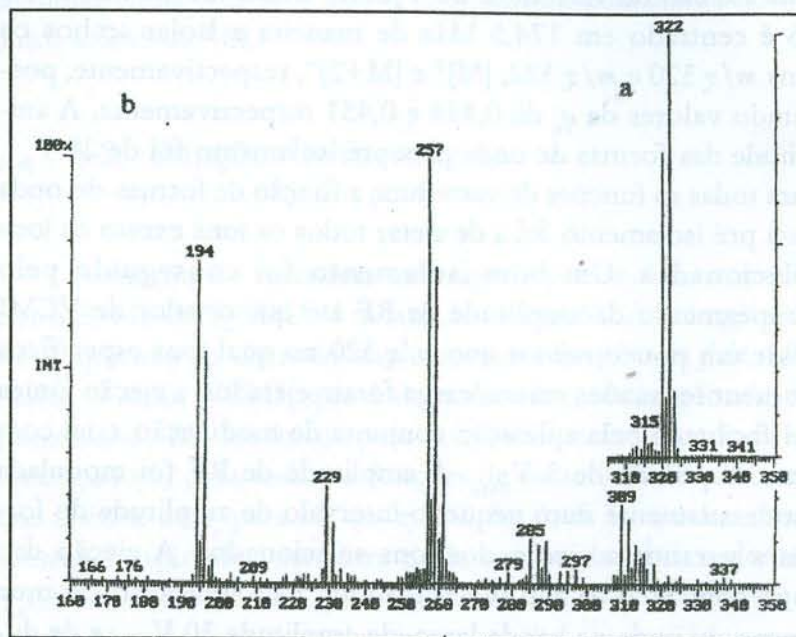


Figura 33. Espectro de Massas do T_4CDD ; a) espectro de massas mostrando os íons $[M]^+$ e $[M+2]^+$ do "cluster" molecular iônico; b) o espectro de massas do íon-produto obtido por DIC da espécie iônica isolada vista na parte a. Observe o desaparecimento completo dos íons moleculares isolados.

A largura de banda total é quase o dobro da requerida na medida em que o "software" utilizado concentra-se no centro da banda IMF para frequência axial secular das espécies iônicas previamente selecionadas; somente a largura da banda IMF pode ser variada. As amplitudes das formas-de-onda da IMF foram $2,55 V_{(0-p)}$ para T_4CDF e $2,45 V_{(0-p)}$ para T_4CDD . A amplitude de voltagem de cada componente da forma-de-onda da IMF é igual a amplitude da forma-de-onda dividida pelo número de frequências componentes.

Em seguida à DIC para IMF com $10 ms$, o intervalo analítico de massa de $165-350 Da$ foi varrido para os produtos iônicos de T_4CDF e T_4CDD de tal forma a monitorar a maioria dos produtos iônicos com exceção daqueles resultantes da perda de átomos de Cloro. Na Fig. 33(b) é mostrado o espectro de massas de produtos iônicos da dioxina. As massa m/z 257 e m/z 194 são resultantes da perda de $COCl$ ou $2COCl$, respectivamente, de M^+ (m/z 320). O rampeamento analítico foi varrido a $5,555 Da/s$; a modulação axial foi realizada com uma amplitude de $3 V_{(0-p)}$ e a uma frequência de $485 kHz$. O multiplicador de elétrons foi direcionado para uma voltagem de aproximadamente $1800 V$ para prover um ganho de sinal iônico de 10^5 .

Cada função de varredura utilizada tinha uma duração de aproximadamente $125 ms$ de tal forma que cada ponto de aquisição ou arquivo espectral de massas foi gerado por quatro micro-varreduras; desta forma, dois espectros de massas foram acumulados em cada segundo. É conveniente notar que quando um pequeno intervalo de massas é monitorado durante o rampeamento analítico, digamos, para somente dois fragmentos iônicos, a duração da função de varredura pode ser reduzida para somente $50 ms$ de tal forma que o número de arquivos de massa espectral pode ser aumentado para cinco por segundo, cada um deles baseado em 4 microvarreduras. Os espectros de massas obtidos pela aplicação de cada função de varredura com um arquivo de preparação iônica foram reunidos para formar um único espectro de massas. O significado deste procedimento de junção é descrita abaixo.

7. Determinação por MS/MS de compostos eluentes e co-eluentes

O cromatograma iônico total mostrado na Fig. 34 foi obtido para GC/MS/MS de 1 μ L de solução contendo 200 pg de cada uma das moléculas T₄CDF, C₁₂-T₄CDF, T₄CDD e Cl₄-T₄CDD e 100 pg de cada um dos dois ¹³C₁₂-T₄CDDs. O pico indicado com o número 4 na Fig. 34 é uma impureza presente na amostra. Este cromatograma é descrito mais propriamente como uma reunião total de cromatogramas iônicos na medida em que é uma visualização da contagem iônica total de cada um dos espectros de massa reunidos, obtidos de acordo com a descrição abaixo.

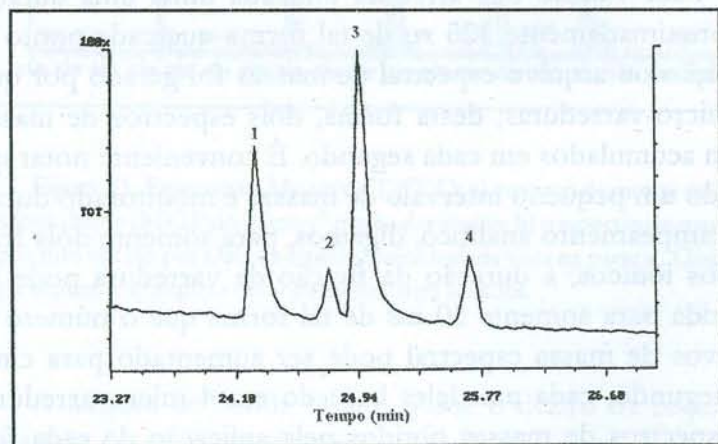


Figura 34. Junção total de cromatogramas iônicos de seis dioxinas e furanos e seus isótopos. Cada ponto expressa a soma de todos os fragmentos relevantes dos picos iônicos.

Consideremos os três primeiros picos de interesse que foram observados nesta junção total de cromatogramas iônicos, isto é, aqueles picos marcados com "1", "2", "3". O pico #1 corresponde a um T₄CDF e seu isotopômero marcado com ¹³C₁₂ (um componente da solução injetada); o pico #2 corresponde somente a um C₁₂-T₄CDD, enquanto o pico #3 é um pico composto de um nativo T₄CDD e seus isotopômeros marcados com ¹³C₁₂ e ³⁷Cl₄.

Para o T₄CDF de peso molecular 304, o íon molecular M⁺ *m/z* 304 e o [M+2]⁺ de *m/z* 306 foram isolados simultaneamente e então dissociados por colisão usando IMF de acordo com uma função de varredura específica. Os sinais das intensidades dos fragmentos iônicos originados da perda de COCl ou CO³⁷Cl e que produziram íons *m/z* 241 e *m/z* 243 foram gravados, somados e mostrados na Fig. 35. Para MS/MS do composto co-eluente ¹³C₁₂-T₄CDF, a segunda função de varredura ocorre pela ionização e isolamento simultâneo de ambas as espécies M⁺ de *m/z* 316 e [M+2]⁺ de *m/z* 318; as espécies iônicas isoladas foram então sujeitas a DIC com IMF. Os sinais das intensidades dos fragmentos iônicos originados da perda de COCl ou CO³⁷Cl para produzir *m/z* 252 e *m/z* 254 foram gravados e somados como pode ser visto na Fig. 35. Durante o período no qual as moléculas nativas e marcadas de T₄CDFs estão co-eluindo, as duas primeiras funções de varredura são usadas alternadamente.

Consideremos agora o pico #2 da Fig. 34. Uma terceira função de varredura é requerida para a determinação por MS/MS do composto marcado ¹³C₁₂-T₄CDD para controlar a ionização, isolamento e DIC para ambos os íons M⁺ de *m/z* 332 e [M+2]⁺ de *m/z* 334. As intensidades dos fragmentos iônicos originados da perda de COCl ou CO³⁷Cl produzindo os íons *m/z* 268 e *m/z* 270 foram somadas e gravadas na Fig. 35.

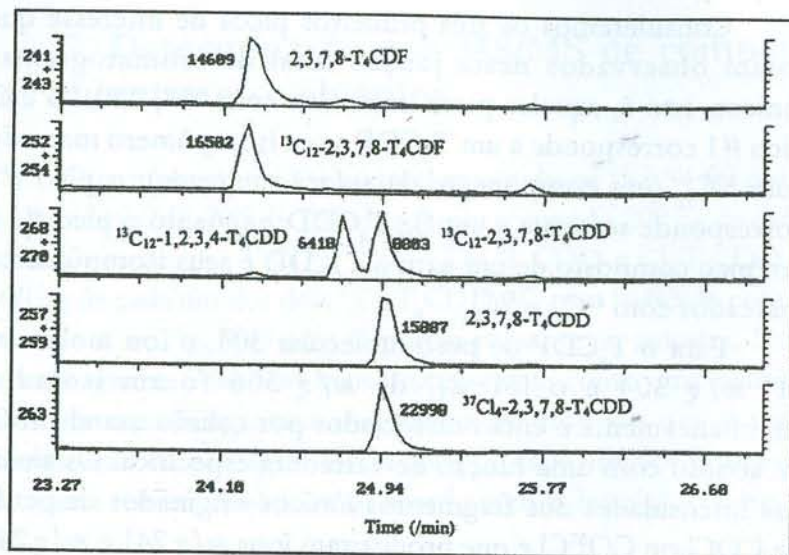


Figura 35. Cromatograma de íons selecionados mostrando que as áreas dos sinais de cada um dos seis compostos pode ser determinada utilizando GC/MS/MS.

O pico #3 da Fig. 34 é composto de contagens de fragmentos iônicos para três compostos. A função de varredura utilizada no pico #2 foi usada outra vez para a determinação por MS/MS de T₄CDD juntamente com duas funções de varredura para os isotopômeros co-eluentes ¹³C₁₂ e ³⁷Cl₄T₄CDD. Para o T₄CDD de peso molecular 320, o íon molecular M⁺ de m/z 320 e o íon [M+2]⁺ de m/z 322 foram isolados simultaneamente e então dissociados como antes e as intensidades dos sinais dos fragmentos iônicos de m/z 257 e m/z 259, como mostrado na Fig. 33, foram somadas e gravadas na Fig. 35. Para o MS/MS do ¹³C₄T₄CDD de peso molecular 328, o íon molecular M⁺ de m/z 328 foi isolado e então dissociado como

anteriormente e a intensidade do sinal dos fragmentos iônicos resultantes da perda de CO³⁷Cl produziu m/z 263 e foi gravada na Fig. 35.

As áreas dos sinais de cada um dos seis compostos separados são mostradas na Fig. 35 como cromatogramas iônicos selecionados; as intensidades dos sinais dos fragmentos iônicos resultantes da perda de COCl ou CO³⁷Cl são visualizadas aqui. Para efetuar o MS/MS nas seis dioxinas tetraclorinadas e furanos que constituem os três primeiros picos da Fig. 34, foram requeridas um total de cinco funções de varredura. Neste exemplo, o enorme poder da MS/MS é evidente na determinação de três compostos co-eluentes.

Na discussão acima, foi considerado somente um único canal de fragmentação, ou seja, aquele referente a perda de COCl ou CO³⁷Cl. Apesar da perda de COCl ser o principal canal de fragmentação, não é o único canal de perda. Para as dioxinas, perdas menores de Cl e 2COCl são observadas enquanto que para os furanos, perdas menores de Cl, COCl₂ e COCl₃ são observadas. A duração da rampa analítica de RF foi reduzida escolhendo-se um pequeno intervalo de massas que excluiu os fragmentos iônicos de baixa intensidade.

7.1 (MS)ⁿ

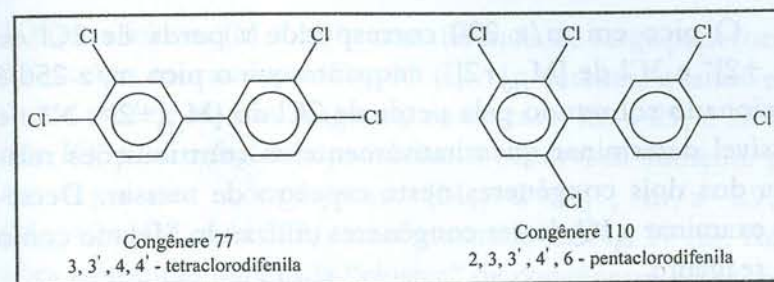
A seqüência de isolamento iônico descrita acima e o DIC, podem ser repetidas várias vezes, num processo conhecido como (MS)ⁿ. Apesar deste processo não estar ilustrado aqui, estágios múltiplos de operação seletiva de massas são usados freqüentemente para determinação de estrutura iônica onde a armadilha quadrupolar é usada em combinação com

fontes de ionização externas, tais como ionização por elétron-spray. Aqui, moléculas multi-carregadas com massa de milhares de Daltons podem ser armazenadas numa armadilha iônica e sujeitas a $(MS)^n$ de tal forma a seguir toda a seqüência de passos da dissociação iônica e elucidar a estrutura iônica.

8. A Ionização química (IQ) e as reações íon / molécula.

Na armadilha iônica quadrupolar, vários tipos de reações podem ocorrer simultaneamente e espontaneamente uma vez que a ionização por elétrons tenha ocorrido. Reações íon/molécula envolvendo transferência de carga, transferências de prótons e "clusters" ocorrem seqüencialmente num tipo de queda-d'água termodinâmica que resulta na formação de íons estáveis com razões massa/carga maiores do que a do íon molecular. A ionização química por transferência de prótons, IQ, envolve transferência de um próton para uma espécie neutra de um íon que foi formado na reação íon/molécula. A IQ pode também ser efetuada pela transferência de outras partículas carregadas eletronicamente.

Consideremos a IQ do co-eluente bifenil policlorado (PCB), congêneres 77 e 110 mostrados no Esquema 1⁵. O congêneres 77, que é altamente tóxico, é um composto não-orto no qual o cloro não é um substituinte na posição orto, próximo à ligação fenila-fenila. Por outro lado, o congêneres 110 é um composto *mono-orto* e é muito menos tóxico. Na medida em que as concentrações do congêneres tóxico 77, em amostra ambientais, são menores que 1% relativamente ao congêneres 110, a análise quantitativa do congêneres 77 se constitui num desafio.



Esquema 1. Congêneres do PCB, 77 e 110.

O espectro de massa por IE, normalizado para a composição de picos dos congêneres co-eluentes 77 e 110, é observado na Fig. 36. O grupo do pico base no espectro de massas é o "cluster" do íon molecular do congêneres tetracloro 77, onde m/z 292 corresponde a $[M_{77}+2]^+$; este pico é sobreposto no "cluster" de fragmento iônico devido à perda de um átomo de Cl do congêneres pentacloro 110 $[M_{110}+2]^+$; m/z 326, onde m/z 291 é $[M_{110}+2-Cl]^+$.

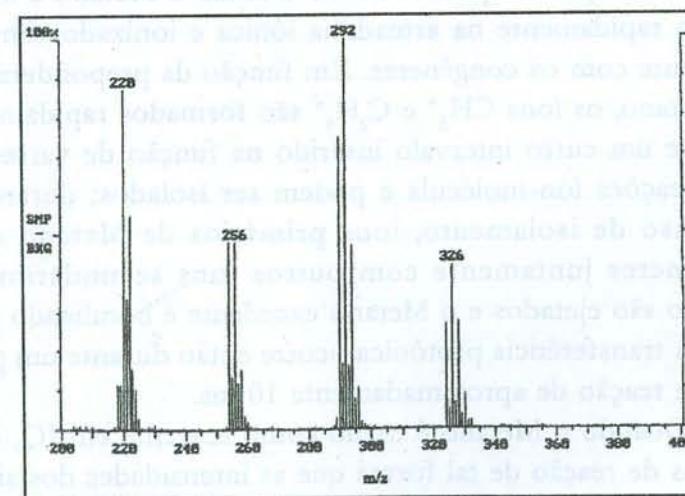


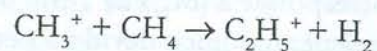
Figura 36. Espectro de massas por IE normalizado para a composição de picos dos congêneres co-eluentes policlorinados 77 e 110.

O pico em m/z 220 corresponde a perda de 2Cl de $[M_{77}+2]^+$ e 3Cl de $[M_{110}+2]^+$, enquanto que o pico m/z 256 é ocasionado sobretudo pela perda de 2Cl do $[M_{110}+2]^+$. Não é possível determinar quantitativamente as contribuições relativas dos dois congêneres neste espectro de massas. Deixemos examinar a IQ destes congêneres utilizando Metano como gás reagente.

A ionização do Metano produz o íon molecular que reage com o metano para formar CH_5^+



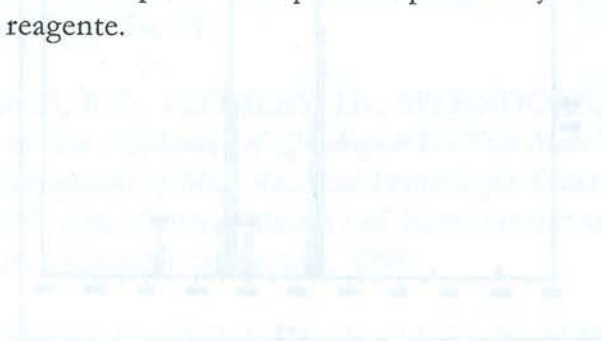
E o íon CH_3^+ reage com o Metano para formar $C_2H_5^+$



Na prática, uma VCMi de aproximadamente m/z 12 é estabelecida pela amplitude de RF e então o Metano é introduzido rapidamente na armadilha iônica e ionizado simultaneamente com os congêneres. Em função da preponderância do Metano, os íons CH_5^+ e $C_2H_5^+$ são formados rapidamente durante um curto intervalo inserido na função de varredura para reações íon-molécula e podem ser isolados; durante o processo de isolamento, íons primários de Metano e os congêneres juntamente com outros íons secundários do Metano são ejetados e o Metano excedente é bombeado para fora. A transferência protônica ocorre então durante um período de reação de aproximadamente 10 ms.

Quando o Metano é usado como reagente em IQ, com tempos de reação de tal forma que as intensidades dos sinais de CH_5^+ e $C_2H_5^+$ sejam similares, a IQ da mistura de congêneres 77 e 110 produz uma mistura de transferência protônica por

IQ (para formar $[M+H]^+$ e transferência de carga para formar M^+) como mostrado na Fig. 37 (a). No entanto, quando uma única espécie de íon reagente, neste caso, m/z 29, é isolado por IQ, a transferência protônica é observada somente para os seguintes congêneres: $[M_{77}+2+H]^+$, m/z 293 e $[M_{110}+2+H]^+$, m/z 327, como mostrado na Fig. 37 (b). As razões isotópicas para cada "cluster" de congêneres protonados estão de acordo com aqueles esperados para a IQ pura: a contribuição para a troca de carga do "cluster" molecular do congêneres 77 é de 3%. O espectro de massas é inteiramente livre de fragmentos iônicos abaixo de $[M_{77}+H]^+$. O canal de adução formado pode ser suprimido pela redução da pressão do gás reagente.



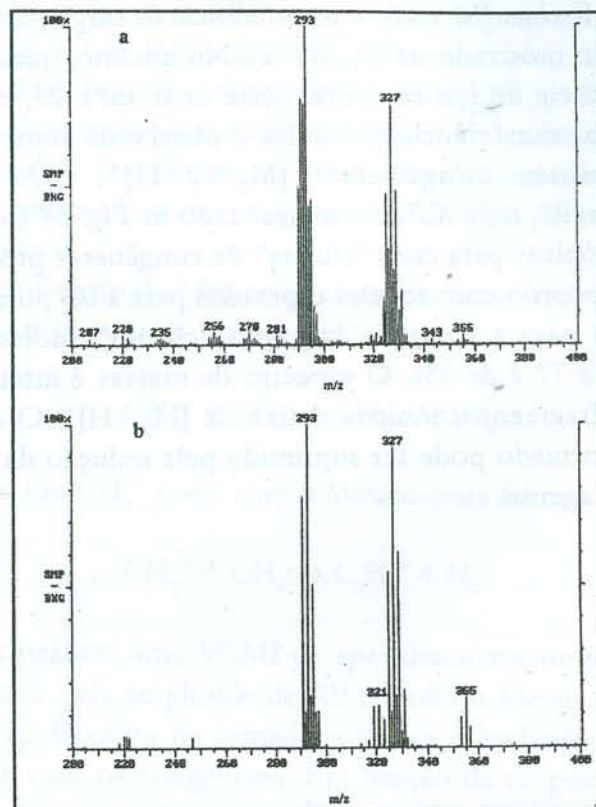


Figura 37. a) Espectro de massas de ionização química normalizado sobre a composição de picos do CG dos congêneres co-eluentes bifenil-policlorinados 77 e 110; o gás reagente metano e uma pressão e tempo de reação tais que a razão das intensidades dos sinais de m/z 29 e m/z 17 foi 1:1. b) Espectro de massas de ionização química de íon reagente selecionado normalizado sobre a composição de picos do GC dos congêneres co-eluentes bifenil-policlorinados 77 e 110 utilizando apenas o m/z 29 do Metano.

Agora que fontes externas de íons podem ser usadas com uma armadilha iônica, íons reagentes de IQ podem ser criados externamente e injetados subsequentemente na armadilha iônica, isolando massas seletivamente e permitindo que as mesmas reajam com moléculas da amostra.

9. Referências bibliográficas

1. KAISER, R.E., Jr., COOKS, R.G., STAFFORD, G.C., Jr., SYKA, J.E.P., HEMBERGER, P.E. *Int. J. Mass Spectrom. Ion Processes.* 1991, 106, 79.
2. SCHWARTZ, J.C., SYKA, J.E.P., JARDINE, I. *J. Amer. Soc. Mass Spectrom.* 1991, 2, 1998.
3. SPENDORE, M., LONDREY, F.A., MARCH, R.E., MORRISON, R.J.S., PERRIER, P.A., *Int. J. Mass Spectrom. Ion Processes.* 1996, 156, 11.
4. MARCH, R.E., PLOMLEY, J.B., SPLENDORE, M. Final Report on *The Application of Quadrupole Ion Trap Mass Spectrometry to the Development of Meq Analytical Protocols for Dioxins/Furans.* Submitted to the Ontario Ministry of Environment and Energy and Varian (Canadá), September, 1996.
5. LAUSEVIC, M., PLOMLEY, J.B., JIANG, X., MARCH, R.E. and METCALFE, C.D., *Eur. Mass Spectrom.* 1995, 1, 149.

8. Referências Bibliográficas

KRAUSE, R.E., J. KRAUSE, R.G. STEWART, G.L. J. SYKA, J.P. TRIMBICK, JR. In: *Mass Spectrometry*, 1967, pp. 101-107.

SCHWARTZ, H. SYKA, J.P. TRIMBICK, J. KRAUSE, R.E. In: *Mass Spectrometry*, 1967, pp. 108-114.

STENDON, M. DOWRY, F.A. MARSH, R.L. MORGAN, E.L. PERKINS, T.A. In: *Mass Spectrometry*, 1967, pp. 115-121.

MARSH, R.E., TROUBLEY, J.L., STENDON, M. Faint text describing the design of the electron gun for the first generation of the electron beam source for the electron microscope. In: *Mass Spectrometry*, 1967, pp. 122-128.

J. KRAUSE, R.E., MORGAN, E.L., MARSH, R.E. and METCALFE, C.D. In: *Mass Spectrometry*, 1967, pp. 129-135.

CAPÍTULO 4

Teoria da espectrometria de massas quadrupolar

1. Introdução

Esta seção discute a teoria da espectrometria de massas quadrupolar, abordando os princípios físicos e matemáticos que regem o movimento dos íons em campos eletromagnéticos. O texto detalha a configuração dos eletrodos, a equação de Mathieu e as condições de estabilidade para diferentes modos de operação.

2. Fundamentos da Teoria

2.1. Movimento dos Íons em Campos Eletromagnéticos

2.2. Equação de Mathieu e Condições de Estabilidade

2.3. Modos de Operação: q_1 e q_2

2.4. Efeitos de Ordem Superior

3. Aplicações e Exemplos

3.1. Análise de Íons Simples

3.2. Análise de Moléculas

3.3. Estudos de Dinâmica de Íons

4. Conclusões

5. Referências Bibliográficas

1. Introdução

Apresentaremos neste capítulo um tratamento mais rigoroso da teoria de espectrometria de massas quadrupolar de tal forma que os leitores possam ganhar um discernimento maior no que diz respeito aos subtítulos dos mecanismos quadrupolares discutidos aqui. Além disso podemos apreciar a beleza da teoria básica que foi enunciada há quase cem anos antes do filtro de massa quadrupolar e da armadilha iônica quadrupolar terem sido inventados. Neste tratamento examinaremos a teoria geral de mecanismos quadrupolares pela consideração de um íon num campo de quadrupolo. Nós então procederemos ao exame do campo de quadrupolo, das equações de movimento de um íon dentro de um campo e da equação de Mathieu. A teoria de operação do i) mecanismo bidimensional (filtro de massas quadrupolar) é discutido brevemente e do ii) mecanismo tridimensional (armadilha iônica quadrupolar) é discutida em detalhe. Neste ponto, um enfoque alternativo para a derivação do potencial aprisionador dentro de uma armadilha iônica é apresentado. Este enfoque introduz componentes de campo de ordens mais altas do que quadrupolares e serve como introdução à discussão sobre a armadilha iônica "esticada". Uma apresentação da solução completa da equação de Mathieu leva à derivação das frequências seculares, regiões de estabilidade e diagramas de estabilidade para a armadilha iônica quadrupolar. Esta apresentação da teoria da armadilha iônica quadrupolar é concluída com uma explanação sobre a varredura por instabilidade seletiva de massas e a observação do espectro de massas.

2. Teoria

Os analisadores quadrupolares de massas são descritos como instrumentos *dinâmicos* na medida que as trajetórias iônicas destes instrumentos são influenciadas por um conjunto de forças dependentes do tempo. Tais forças ocasionam trajetórias matematicamente mais difíceis de prever do que as de mecanismos estáticos nos quais o campo é mantido num valor constante para a transmissão do íon. Em instrumentos dinâmicos, o quadrupolo descreve o campo que pode ser estabelecido quando um potencial é aplicado a eletrodos que tem uma geometria hiperbólica.

2.1 Um íon num campo quadrupolar

Um íon num campo quadrupolar experimenta forte focalização na força de restauração que direciona o íon de volta ao centro do mecanismo, aumentando na medida em que o íon se desvia do centro do mecanismo. O movimento dos íons num campo de quadrupolo é descrito matematicamente pelas soluções da equação diferencial linear de segunda ordem descrita por Mathieu, à qual retornaremos.

Quando um único íon experimenta um campo iônico quadrupolar e o campo é dito ser ideal, o potencial ϕ_0 em qualquer ponto (x,y,z) dentro do campo pode ser expresso como:

$$\phi = \frac{\phi_0}{r_0^2} (\lambda x^2 + \sigma y^2 + \gamma z^2) \quad (4.1)$$

onde ϕ_0 é o potencial elétrico aplicado, que como veremos mais tarde pode ser tanto um potencial de radio frequência (RF) único como uma combinação com um potencial de corrente contínua (CC). λ é uma constante de peso para a coordenada x , σ é uma constante de peso para a coordenada y , γ é uma constante de peso para a coordenada z e r_0 é uma constante definida separadamente, dependendo do instrumento.

O potencial elétrico aplicado, ϕ_0 , (isto é, aplicado a um ou mais eletrodos) pode ser um potencial de RF de $V \cos \Omega t$ ou uma combinação de potencial de corrente contínua, U , com um potencial de RF da forma

$$\phi_0 = U + V \cos \Omega t \quad (4.2)$$

onde Ω é a frequência angular (em rad s^{-1}) do campo de RF. Note que Ω é igual a $2\pi f$ onde f é a frequência em Hertz.

A Eq. (4.1) deve satisfazer a condição de Laplace, $\nabla^2 \phi = 0$, onde

$$\nabla^2 = \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} \quad (4.3)$$

Uma vez que o potencial dado na Eq. (4.1) seja substituído na equação de Laplace obtemos:

$$\nabla^2 \phi = \frac{\partial^2 \phi}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \phi}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 \phi}{\partial z^2} = 0 \quad (4.4)$$

As derivadas parciais do campo são:

$$\frac{\partial \phi}{\partial x} = \frac{\partial}{\partial x} \left\{ \frac{\phi_0}{r_0^2} (\lambda x^2) \right\} = 2\lambda x \left(\frac{\phi_0}{r_0^2} \right) \quad (4.5)$$

e

$$\frac{\partial^2 \phi}{\partial x^2} = 2\lambda \left(\frac{\phi_0}{r_0^2} \right) \quad (4.6)$$

analogamente

$$\frac{\partial^2 \phi}{\partial y^2} = 2\sigma \left(\frac{\phi_0}{r_0^2} \right) \quad (4.7)$$

$$\frac{\partial^2 \phi}{\partial z^2} = 2\gamma \left(\frac{\phi_0}{r_0^2} \right) \quad (4.8)$$

Substituindo as Eqs. (4.6 - 4.8) na equação (4.4) temos:

$$\nabla^2 \phi = \left(\frac{\phi_0}{r_0^2} \right) (2\lambda + 2\sigma + 2\gamma) = 0 \quad (4.9)$$

da qual vem que

$$\lambda + \sigma + \gamma = 0 \quad (4.10)$$

A condição expressa na Eq. (4.10) deve ser satisfeita para todos os aparelhos quadrupolares.

Pode ser visto na Eq. (4.1) que o potencial aumenta quadraticamente com x , y e z ; a condição de Laplace garante que o campo nas direções x , y e z é linear e não se altera.

2.2 O campo quadrupolar e as equações de movimento

O campo num instrumento quadrupolar é desacoplado de tal forma que as forças nas três direções coordenadas podem ser determinadas separadamente. Note que, quando é considerada uma armadilha iônica cilíndrica que possui eletrodos tampa planos, o campo é não desacoplado e a simplificação em questão não pode ser usada. Como a força em cada uma das três direções coordenadas pode ser obtida separadamente (porque o campo é desacoplado), a força F_x na direção x , experimentada por um íon de massa m e carga e pode ser expressa como:

$$F_x = ma = m \left(\frac{d^2 x}{dt^2} \right) = -e \frac{\partial \phi}{\partial x} \quad (4.11)$$

onde a é a aceleração do íon. Expressões similares para F_y e F_z podem ser obtidas:

$$\frac{\partial \phi}{\partial x} = \frac{2\lambda x}{r_o^2} (U + V \cos \Omega t) \quad (4.12)$$

$$\frac{\partial \phi}{\partial y} = \frac{2\sigma y}{r_o^2} (U + V \cos \Omega t) \quad (4.13)$$

$$\frac{\partial \phi}{\partial z} = \frac{2\gamma z}{r_o^2} (U + V \cos \Omega t) \quad (4.14)$$

Nós agora podemos substituir o gradiente de potencial da Eq. (4.12) na Eq. (4.11)

$$F_x = m \frac{d^2 x}{dt^2} = (-e) \left(\frac{2\lambda x}{r_o^2} \right) (U + V \cos \Omega t) \quad (4.15)$$

Da mesma forma, expressões similares para F_y e F_z podem ser obtidas. Re-arranjando os termos da Eq. (4.15) chega-se às equações de movimento de um único íon positivo num campo elétrico quadrupolar.

$$\frac{d^2 x}{dt^2} + \left\{ \frac{2\lambda e x}{m r_o^2} \right\} (U + V \cos \Omega t) = 0 \quad (4.16)$$

$$\frac{d^2 y}{dt^2} + \left\{ \frac{2\sigma e y}{m r_o^2} \right\} (U + V \cos \Omega t) = 0 \quad (4.17)$$

$$\frac{d^2 z}{dt^2} + \left\{ \frac{2\gamma e z}{m r_o^2} \right\} (U + V \cos \Omega t) = 0 \quad (4.18)$$

2.3 A equação de Mathieu

Existe na literatura uma equação linear diferencial de segunda ordem conhecida como equação de Mathieu; a forma canônica desta equação é:

$$\frac{d^2 u}{d\xi^2} + (a_u - 2q_u \cos 2\xi) u = 0 \quad (4.19)$$

onde u representa os eixos coordenados x , y , e z . Existe um claro paralelo entre as equações (4.18) e (4.19) que será explorada de forma a obter-se expressões para a_u e q_u uma vez que tenhamos examinado a relação entre t na Eq. (4.18) e ξ na Eq. (4.19).

O parâmetro adimensional, ξ , é relacionado com t como

$$\xi = \frac{\Omega t}{2} \quad (4.20)$$

e desta forma devemos utilizar notação de operadores para achar

$$\frac{d}{dt} = \frac{d\xi}{dt} \frac{d}{d\xi} = \frac{\Omega}{2} \frac{d}{d\xi} \quad (4.21)$$

portanto

$$\frac{d^2}{dt^2} = \frac{d\xi}{dt} \frac{d}{d\xi} \left\{ \frac{d}{dt} \right\} = \frac{\Omega^2}{4} \frac{d^2}{d\xi^2} \quad (4.22)$$

Substituindo a Eq. (4.22) na Eq. (4.15) temos

$$m \frac{\Omega^2}{4} \frac{d^2 x}{d\xi^2} = - \frac{2\lambda e x U}{r_0^2} - \frac{2\lambda e x V \cos 2\xi}{r_0^2} \quad (4.23)$$

Multiplicando agora por $4/m\Omega^2$ obtemos

$$\frac{d^2 x}{d\xi^2} = - \frac{8\lambda e x U}{m r_0^2 \Omega^2} - \frac{8\lambda e x V \cos 2\xi}{m r_0^2 \Omega^2} \quad (4.24)$$

Se definirmos os parâmetros a_x e q_x tais como

$$a_x = \frac{8\lambda e U}{m r_0^2 \Omega^2} \quad (4.25)$$

e

$$q_x = - \frac{4\lambda e V}{m r_0^2 \Omega^2} \quad (4.26)$$

a Equação (4.24) se torna

$$\frac{d^2 x}{d\xi^2} + (a_x - 2q_x \cos 2\xi)x = 0 \quad (4.27)$$

Quando $u = x, y$ ou z , obtemos a Eq. (4.19) da Eq. (4.27).

Examinaremos agora cada um dos dois mecanismos quadrupolares e depois voltaremos à consideração da solução completa (ou quase completa) da equação de Mathieu.

3. O filtro de massas quadrupolar

Muitas versões comerciais de filtros de massas quadrupolares, contêm quatro eletrodos paralelos com secções transversais circulares arranjados simetricamente em relação ao eixo z , nos quais não há campo na direção z . As distâncias mais próximas de cada vareta circular em relação ao eixo central z do conjunto valem r_0 . Neste tratamento da teoria do filtro de massas quadrupolar, nós assumi-

remos que as varetas são hiperbólicas em suas secções transversais de tal forma que o campo quadrupolar resultante seja ideal. No entanto, quando varetas circulares são usadas, uma boa aproximação relativa ao campo quadrupolar pode ser obtida quando os raios das varetas são 1,1487 vezes o valor de r_0 ; por exemplo, para varetas de 1/4 de polegada, $r_0 = 2,76$ mm. Um filtro de massas quadrupolar formado por varetas circulares é mostrado na Fig. 38.

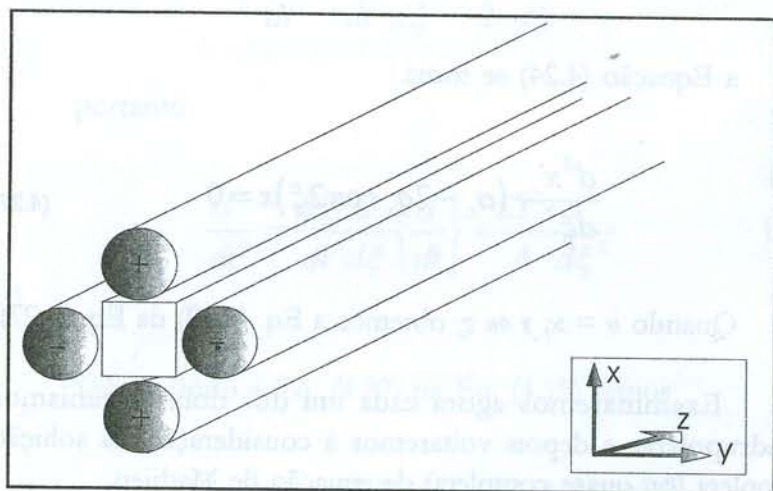


Figura 38. Um conjunto de varetas circulares que formam um filtro de massa quadrupolar.

O potencial ϕ_0 é aplicado a um par de eletrodos (digamos, na direção x) enquanto que $-\phi_0$ é aplicado ao outro par de eletrodos (digamos, na direção y). Como não existe campo na direção z , o valor de γ em ambas as equações (4.1) e (4.10) é zero. O potencial ϕ em qualquer ponto (x,y) dentro do campo é expresso como:

$$\phi = \frac{\phi_0}{r_0^2} (\lambda x^2 + \sigma y^2) \quad (4.28)$$

Da Eq. (4.10) que foi obtida pela aplicação da condição de Laplace, $\nabla^2\phi = 0$, observa-se que $(\lambda + \sigma)$ deve ser igual a zero de forma a obtermos a relação simples onde $\lambda = -\sigma = 1$ e o potencial de um ponto no campo se torna

$$\phi_{x,y} = \frac{\phi_0}{r_0^2} (x^2 - y^2) \quad (4.29)$$

Quando desenvolvemos as equações para as forças nas direções x e y , como fizemos acima para o desenvolvimento das Eqs. (4.11) até (4.26) encontramos que

$$a_x = -a_y = \frac{8eU}{mr_0^2\Omega^2}; \quad q_x = -q_y = -\frac{4eV}{mr_0^2\Omega^2} \quad (4.30)$$

Como $a_x = -a_y$, e $q_x = -q_y$, o diagrama de estabilidade é simétrico.

Deve ser observado que poderíamos ter satisfeito a Eq. (4.10) com os valores $\lambda = -\sigma = -1$; esta mudança poderia ter o efeito de mudar os sinais dos parâmetros de aprisionamento a_x , a_y , q_x e q_y . Além disso, poderíamos ter expresso ϕ_0 como $(U - V\cos\Omega t)$ com $\lambda = -\sigma = 1$, esta mudança produz valores positivos de a_x e q_x , e valores negativos para a_y e q_y . Em ambos os casos, $a_x = -a_y$ e $q_x = -q_y$.

4. A armadilha iônica quadrupolar

A armadilha iônica quadrupolar consiste de três eletrodos: um eletrodo anel simetricamente posicionado entre dois eletrodos tampa como visto na Fig. 39.

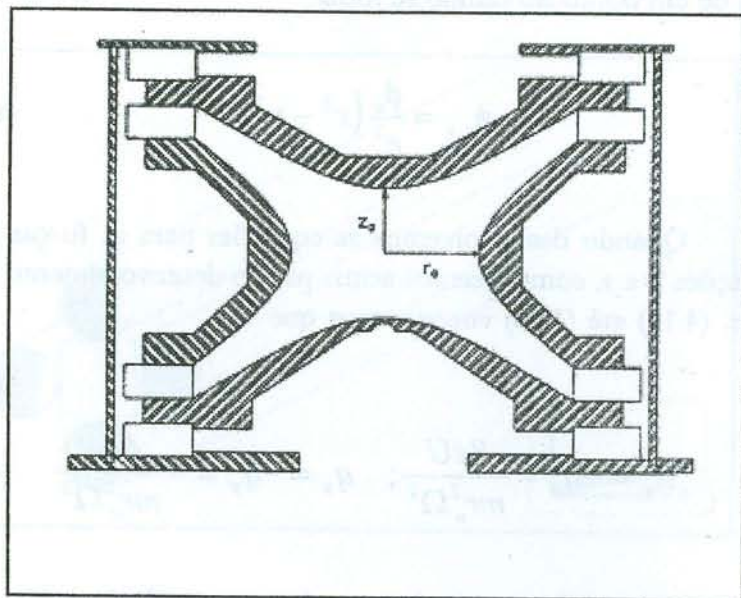


Figura 39. Diagrama esquemático da armadilha iônica quadrupolar tridimensional.

O eletrodo anel é um hiperbolóide de uma folha enquanto que os eletrodos tampa são hiperbolóides de duas folhas; a secção transversal dos dois conjuntos de superfícies hiperbólicas devem ser complementares e seguirem as seguintes equações:

$$\frac{r^2}{r_0^2} - \frac{z^2}{z_0^2} = 1 \quad (4.31)$$

para o eletrodo anel e

$$\frac{r^2}{r_0^2} - \frac{z^2}{z_0^2} = -1 \quad (4.32)$$

para os eletrodos de tampa.

Os eletrodos da Fig. 39 são truncados por razões práticas mas em teoria eles se estendem ao infinito e se encontram nas assíntotas. As assíntotas são inclinadas de um ângulo de $53^\circ 34'$ em relação ao eixo cilíndrico.

Para um campo de quadrupolo ideal é geralmente assumido que:

$$r_0^2 = 2z_0^2 \quad (4.33)$$

No entanto, Knight¹ tem alertado que, contrariamente a Eq. (4.33) a razão $z_0^2:r_0^2$ não é necessariamente restrita a 2. Considerando o valor desta razão, o tamanho da armadilha iônica é determinado pela magnitude de r_0 ; na maioria das armadilhas iônicas comerciais, $r_0 = 1\text{ cm}$.

É através das Eqs. (4.31) e (4.32) que os valores para r e z podem ser especificados, os quais permitem que as superfícies

sejam produzidas. Na prática, como as medidas de r e z são finitas em tamanho, os eletrodos tem superfícies que necessitam serem polidas numa qualidade próxima ao acabamento de espelhos.

É interessante notar que as Eqs. (4.31) e (4.32) foram obtidas porque as mesmas satisfazem a condição de Laplace da qual nós obtemos:

$$r^2 - 2z^2 - r_0^2 = 0 \quad (4.34)$$

e

$$r^2 - 2z^2 + r_0^2 = 0 \quad (4.35)$$

Para que a Eq. (4.10) seja satisfeita com respeito à armadilha iônica quadrupolar, lembremos que a armadilha iônica tem simetria cilíndrica de tal forma que o campo na direção x é o mesmo que na direção y , e portanto, λ deve ser igual a σ . Para o caso mais simples onde $\sigma = \lambda = 1$, encontramos γ igual a -2 . Substituindo estes valores por λ , σ e γ na Eq. (4.1) obtemos a seguinte expressão para o potencial em qualquer ponto dentro do campo de quadrupolo na armadilha iônica quadrupolar.

$$\phi_{x,y,z} = \frac{\phi_0}{r_0^2} (x^2 + y^2 - 2z^2) \quad (4.36)$$

Esta equação pode ser transformada em coordenadas cilíndricas pelo emprego das transformações padrão $x = r \cos \theta$, $y = r \sin \theta$, $z = z$. Desta forma a Eq. (4.36) se torna:

$$\phi_{x,y,z} = \frac{\phi_0}{r_0^2} (r^2 \cos^2 \theta + r^2 \sin^2 \theta - 2z^2) \quad (4.37)$$

Quando nós aplicamos a identidade trigonométrica $\cos^2 \theta + \sin^2 \theta = 1$ obtemos:

$$\phi_{r,z} = \frac{\phi_0}{r_0^2} (r^2 - 2z^2) \quad (4.38)$$

Podemos agora verificar os potenciais no eletrodo anel e nos eletrodos tampa da seguinte maneira; na superfície do eletrodo anel, ao longo do eixo y , onde $y = r_0$, o potencial é dado por:

$$\phi_{r_0,0} = \frac{\phi_0}{r_0^2} r_0^2 = \phi_0 \quad (4.39)$$

enquanto que na superfície dos eletrodos tampa, onde $z = z_0$, o potencial é dado por:

$$\phi_{0,z_0} = \frac{\phi_0}{r_0^2} (-2z_0^2) = -\phi \quad (4.40)$$

No entanto, nenhuma armadilha iônica quadrupolar é operada desta forma; pelo contrário, os eletrodos tampa são mantidos num potencial de aterramento (exceto por imposição de potenciais oscilantes de baixa amplitude, centenas de milivolts a poucos volts). O efeito total da aplicação de ϕ ao eletrodo anel e

o aterramento dos eletrodos tampa, é cortar pela metade o intervalo de massas da armadilha iônica.

Com o intuito de verificar os potenciais no eletrodo anel e nos eletrodos tampa numa armadilha iônica comercial, uma alternativa à Eq. (4.38) deve ser utilizada; esta equação é:

$$\phi_{r,z} = \phi_o \frac{(r^2 - 2z^2)}{2r_o^2} + c \quad (4.41)$$

onde c é uma constante. O potencial no eletrodo anel é dado por:

$$\phi_{r_o,0} = \phi_o \frac{r_o^2}{2r_o^2} + c \quad (4.42)$$

pela qual obtemos $c = \phi_o/2$. O potencial nos eletrodos tampa é dado por:

$$\phi_{0,z_o} = -2\phi_o \frac{z_o^2}{2r_o^2} + \frac{\phi_o}{2} = 0 \quad (4.43)$$

Portanto a Eq. (4.41) se reduz a:

$$\phi_{r,z} = \frac{\phi_o}{2r_o^2} (r^2 - 2z^2) + \frac{\phi_o}{2} \quad (4.44)$$

O termo constante não muda a equação de movimento derivada dos diferenciais parciais, mas o potencial ao longo das

assíntotas das hipérbolas é modificado. Deve ser observado que um íon no centro de uma armadilha iônica comercial experimenta um potencial de $\phi_o/2$ e “vê” um potencial de $-\phi_o/2$ nos eletrodos de tampa e um potencial $\phi_o/2$ no eletrodo anel.

4.1 Um enfoque alternativo

Um enfoque alternativo para a derivação do potencial numa armadilha iônica quadrupolar é dado por alguns autores² e nós apresentamos aqui uma versão reduzida deste enfoque. Este enfoque tem a vantagem de introduzir componentes do potencial de aprisionamento de ordens mais altas que a quadrupolar. Uma solução da equação de Laplace em coordenadas polares esféricas (ρ, θ, ϕ) para um sistema com simetria axial (como é o caso da armadilha iônica quadrupolar) é obtida da teoria das equações diferenciais e tem a forma geral:

$$\Phi_{\rho,\theta,\phi} = \sum_{n=0}^{\infty} A_n^o \rho^n P_n(\cos\theta) \quad (4.45)$$

onde A_n^o são coeficientes arbitrários e $P_n(\cos\theta)$ denota um polinomial de Legendre. Quando $P_n(\cos\theta)$ é expresso em coordenadas polares cilíndricas (r, θ, z), a Eq. (4.45) é obtida como:

$$\Phi_{r,\phi,z} = C_o^o + C_1^o z + C_2^o \left(\frac{1}{2} r^2 - z^2 \right) + C_3^o z \left(\frac{3}{2} r^2 - z^2 \right) + C_4^o \left(\frac{3}{8} r^4 - 3r^2 z^2 + z^4 \right) + \dots \quad (4.46)$$

Os componentes do campo de potencial são monopolo, dipolo, quadrupolo, hexapolo e octupolo correspondendo a $n = 0, 1, 2, 3$ e 4 , respectivamente. Para uma armadilha iônica quadrupolar pura, somente os coeficientes correspondentes a $n = 0$ e $n = 2$ não são nulos.

Quando C_0^0 é igual a B e C_2^0 é igual a $2A$, o potencial em um quadrupolo de armadilha iônica cilíndrico simétrico é dado por:

$$\phi_{r,z} = B + A(r^2 - 2z^2) \quad (4.47)$$

onde A e B são constantes determinadas pelas condições de contorno dos eletrodos da armadilha iônica. Note a similaridade entre as Eqs (4.47) e (4.44).

Expressões para as constantes A e B podem ser obtidas pelas condições de contorno na superfície dos eletrodos utilizando-se a Eq. (4.47). Quando o potencial do eletrodo anel é ϕ_0^R , nós obtemos:

$$\phi_{r,z} = \phi_{r_0,0} = Ar_0^2 + B = \phi_0^R \quad (4.48)$$

e quando os potenciais dos eletrodos tampa são ϕ_0^E , nós obtemos:

$$\phi_{r,z} = \phi_{0,z_0} = A(-2z_0^2) + B = \phi_0^E \quad (4.49)$$

A e B são obtidos pela resolução das Eqs (4.48) e (4.49) de tal forma que:

$$A = \frac{\phi_0^R - \phi_0^E}{r_0^2 + 2z_0^2} \quad (4.50)$$

e

$$B = \frac{(2z_0^2 \phi_0^R + r_0^2 \phi_0^E)}{r_0^2 + 2z_0^2} \quad (4.51)$$

Substituindo A e B na Eq. (4.47), o potencial será dado por:

$$\phi_{r,z} = \left(\frac{\phi_0^R - \phi_0^E}{r_0^2 + 2z_0^2} \right) (r^2 + 2z^2) + \frac{2z_0^2 \phi_0^R + r_0^2 \phi_0^E}{r_0^2 + 2z_0^2} \quad (4.52)$$

A equação (4.52) é idêntica em forma à expressão geral dada por Knight¹ para o potencial de uma armadilha iônica quadrupolar.

Quando se atribui o valor 2 para a razão $r_0^2 : z_0^2$ na Eq. (4.52), a expressão abaixo é obtida:

$$\phi_{r,z} = \left(\frac{\phi_0^R - \phi_0^E}{2r_0^2} \right) (r^2 - 2z^2) + \frac{1}{2} (\phi_0^R + \phi_0^E) \quad (4.53)$$

Quando ϕ_0^R é igualado a ϕ_0 e ϕ_0^E é igualado a zero, nós obtemos a Eq. (4.44).

Portanto a Eq. (4.44) é obtida por ambas derivações acima mencionadas.

4.2. O campo de quadrupolo e as equações de movimento

Relembremos que o campo num mecanismo de quadrupolo é desacoplado de tal forma que a força nas direções r e z podem ser determinadas separadamente. A força F_r na direção r , experimentada por um íon de massa m e carga e podem ser expressas como:

$$F_r = ma = m \frac{d^2 r}{dt^2} = -e \frac{\partial \phi}{\partial r} \quad (4.54)$$

enquanto que F_z pode ser expresso como:

$$F_z = ma = m \frac{d^2 z}{dt^2} = -e \frac{\partial \phi}{\partial z} \quad (4.55)$$

quando nós substituimos a expressão para ϕ_0 dada pela Eq. (4.2) na Eq. (4.44) e diferenciamos com respeito a r e z , os seguintes gradientes de potencial podem ser obtidos:

$$\frac{\partial \phi}{\partial r} = \frac{x}{r_0^2} (U + V \cos \Omega t) \quad (4.56)$$

e

$$\frac{\partial \phi}{\partial z} = \frac{-2z}{r_0^2} (U + V \cos \Omega t) \quad (4.57)$$

Nós podemos agora substituir o gradiente de potencial da Eq. (4.56) na Eq. (4.54) para achar:

$$F_r = m \frac{d^2 r}{dt^2} = \frac{-er\phi_0}{r_0^2} = \frac{-er}{r_0^2} (U + V \cos \Omega t) \quad (4.58)$$

Outra vez, uma expressão similar para F_z pode ser obtida:

$$F_z = m \frac{d^2 z}{dt^2} = \frac{2ez\phi_0}{r_0^2} = \frac{2ez}{r_0^2} (U + V \cos \Omega t) \quad (4.59)$$

O re-arranjo das equações (4.58) e (4.59) levam às equações de movimento de íons positivos mono-carregados num campo elétrico de quadrupolo.

$$\frac{d^2 r}{dt^2} + \frac{e}{mr_0^2} (U + V \cos \Omega t) r = 0 \quad (4.60)$$

e

$$\frac{d^2 z}{dt^2} - \frac{2e}{mr_0^2} (U + V \cos \Omega t) z = 0 \quad (4.61)$$

Substituindo $\Omega t = 2\xi$ (da Eq.(4.20)) e $d^2/d\xi^2 = (4/\Omega^2)(d^2/dt^2)$ da Eq. (4.22) na Eq. (4.60) nós obtemos a Eq. (4.62)

$$\frac{d^2 r}{d\xi^2} + \frac{4e}{mr_o^2 \Omega^2} (U + V \cos 2\xi) r = 0 \quad (4.62)$$

a qual pode ser re-arranjada produzindo

$$\frac{d^2 r}{d\xi^2} + \left(\frac{4eU}{mr_o^2 \Omega^2} + \frac{4eV \cos 2\xi}{mr_o^2 \Omega^2} \right) r = 0 \quad (4.63)$$

A comparação da Eq. (4.63) com a Eq. (4.19) (onde u agora representa r , z) produz os parâmetros da armadilha.

$$a_r = \frac{4eU}{mr_o^2 \Omega^2}; \quad q_r = \frac{-2eV}{mr_o^2 \Omega^2} \quad (4.64)$$

Similarmente, substituindo Ωt e $d^2/d\xi^2$ na Eq. (4.61) obtemos Eq. (4.65)

$$\frac{d^2 z}{d\xi^2} - \frac{8e}{mr_o^2 \Omega^2} (U + V \cos \Omega t) z = 0 \quad (4.65)$$

que pode ser re-arranjada para produzir

$$\frac{d^2 z}{d\xi^2} + \left(\frac{-8eU}{mr_o^2 \Omega^2} - \frac{8eV \cos 2\xi}{mr_o^2 \Omega^2} \right) z = 0 \quad (4.66)$$

A comparação entre A Eq. (4.66) e a Eq. (4.19) (na qual u agora representa r, z) leva aos parâmetros da armadilha:

$$a_z = \frac{-8eU}{mr_o^2 \Omega^2}; \quad q_z = \frac{4eV}{mr_o^2 \Omega^2} \quad (4.67)$$

Novamente devemos observar que nós poderíamos ter satisfeito a Eq. (4.10) assumindo $\lambda = \sigma = -1, \gamma = 2$ mas mantendo ϕ_0 como $(U + V \cos \Omega t)$; esta mudança poderia ter o efeito de troca de sinais dos parâmetros de aprisionamento a_r, a_z, q_r e q_z . Quando $\lambda = \sigma = -1, \gamma = 2$ e ϕ_0 é expresso como $U + V \cos \Omega t$, somente os sinais de a_r e a_z são trocados. Quando $\lambda = \sigma = 1, \gamma = -2$ e ϕ_0 é expresso como $U + V \cos \Omega t$, somente os sinais de q_r e q_z são trocados. Em todos os casos, $a_z = -2a_r$ e $q_z = -2q_r$.

4.3 A armadilha iônica "esticada"

Como foi visto anteriormente, os eletrodos da armadilha iônica são truncados de forma a obter um instrumento de trabalho prático, mas a truncagem introduz componentes de multipolo de ordens mais altas ao potencial (como na Eq. (4.46)). Com o intuito de compensar estas componentes de ordem mais alta, os eletrodos dos aparelhos comerciais tem sido construídos de tal forma, que as distancias entre os eletrodos tampa são aumentadas ou "esticadas". O valor de z_0 tem sido aumentado cerca de 10,6%. No entanto, não houve uma correspondente modificação das formas dos eletrodos, as quais deveriam ser requeridas de maneira a manter uma geometria puramente quadrupolar.

As conseqüências imediatas são de que as assíntotas dos eletrodos tampa não mais coincidem com aquelas para o eletrodo anel. Além disso, $r_0^2 \neq 2z_0^2$. Com o objetivo de compensar em parte o alongamento da armadilha iônica, os parâmetros da armadilha são agora calculados utilizando-se o valor real de z_0 como segue:

$$a_r = \frac{8eU}{m(r_0^2 + 2z_0^2)\Omega^2}; \quad q_r = \frac{-4eV}{m(r_0^2 + 2z_0^2)\Omega^2} \quad (4.68)$$

e

$$a_z = \frac{-16eU}{m(r_0^2 + 2z_0^2)\Omega^2}; \quad q_z = \frac{8eV}{m(r_0^2 + 2z_0^2)\Omega^2} \quad (4.69)$$

Quando $r_0^2 = 2z_0^2$ é substituído nas Eqs. (4.68) e (4.69), obtemos os parâmetros de aprisionamento dados nas Eqs. (4.64) e (4.67), respectivamente.

4.4 A solução completa da equação de Mathieu

A solução completa é composta de soluções lineares independentes, $u_1(\xi)$ e $u_2(\xi)$, tal que:

$$u = \Gamma u_1(\xi) + \Gamma' u_2(\xi) \quad (4.70)$$

onde Γ e Γ' são constantes de integração que dependem das condições iniciais de posição u_0 , velocidade u_0 e fase de RF ξ_0 .

Um corolário do teorema de Floquet garante que haverá sempre uma solução para Eq. (4.70) da forma:

$$u(\xi) = e^{i\mu\xi} \varphi(\xi) \quad (4.71)$$

onde μ é uma constante e φ tem período π . As funções $u_1(\xi)$ e $u_2(\xi)$ são escolhidas como sendo pares ou ímpares, respectivamente, tal que:

$$u_1(\xi) = u_1(-\xi); \quad u_2(\xi) = -u_2(-\xi) \quad (4.72)$$

Então podemos escrever:

$$u(\xi) = \Gamma e^{i\mu\xi} \varphi(\xi) + \Gamma' e^{-i\mu\xi} \varphi(-\xi) \quad (4.73)$$

Do teorema de Fourier, uma função periódica pode ser expressa como uma soma infinita de termos exponenciais. Sendo assim podemos escrever:

$$\varphi(\xi) = \sum_{n=-\infty}^{\infty} C_{2n} \exp(2ni\xi); \quad \varphi(-\xi) = \sum_{n=-\infty}^{\infty} C_{2n} \exp(-2ni\xi) \quad (4.74)$$

desta forma a Eq. (4.73) se torna

$$u(\xi) = \Gamma e^{i\mu\xi} \sum_{n=-\infty}^{\infty} C_{2n,u} \exp(2ni\xi) + \Gamma' e^{-i\mu\xi} \sum_{n=-\infty}^{\infty} C_{2n,u} \exp(-2ni\xi) \quad (4.75)$$

Os coeficientes $C_{2n,u}$ são fatores que descrevem as amplitudes do movimento dos íons e dependem somente de a_u e q_u .

O termo μ é referido como o expoente característico e pode ser real, imaginário ou complexo; seu valor determina o tipo de solução para a equação de Mathieu e pode ser expresso como $\mu = \alpha + i\beta$.

As soluções são de dois tipos:

- (i) *estáveis* onde μ permanece finito enquanto ξ aumenta e
- (ii) *instáveis* onde μ aumenta sem limite enquanto ξ aumenta.

Somente as soluções onde $\alpha = 0$ são possivelmente estáveis; se $\alpha \neq 0$, então um dos termos $e^{\mu\xi}$ ou $e^{-\mu\xi}$ tenderá ao infinito enquanto ξ aumenta e desta forma as soluções serão necessariamente instáveis.

Estas quatro possibilidades e suas conseqüências foram resumidas por Dawson³ como se segue:

1) μ é real e não nulo; aqui, um dos termos $e^{\mu\xi}$ ou $e^{-\mu\xi}$ crescerá sem limite e a solução é não estável.

2) μ é complexo; com esta condição as soluções são não estáveis.

3) $\mu = im$, onde m é um inteiro; aqui, as soluções são periódicas, mas instáveis. Estas soluções são chamadas funções de Mathieu de ordem integral e formam as fronteiras entre as regiões estáveis e instáveis no diagrama de instabilidade. As fronteiras são referidas como *curvas características ou valores característicos*.

4) $\mu = i\beta$, o qual é imaginário, e β não é um número inteiro. Estas soluções são periódicas e estáveis.

Considerando a restrição na qual α deve ser zero, a equação de Mathieu se torna:

$$u(\xi) = \Gamma \sum_{n=-\infty}^{\infty} C_{2n} \exp(2n + \beta)i\xi + \Gamma' \sum_{n=-\infty}^{\infty} C_{2n} \exp-(2n + \beta)i\xi \quad (4.76)$$

e com a substituição da identidade trigonométrica,

$$\exp i\theta = \cos \theta + i \sin \theta \quad (4.77)$$

a expressão para as soluções estáveis se torna:

$$u(\xi) = A \sum_{n=-\infty}^{\infty} C_{2n} \cos(2n + \beta)\xi + B \sum_{n=-\infty}^{\infty} C_{2n} \sin(2n + \beta)\xi \quad (4.78)$$

onde,

$$A = (\Gamma + \Gamma'); \quad B = i(\Gamma - \Gamma') \quad (4.79)$$

O diferencial da Eq. (4.78) dá uma expressão para a velocidade do íon no campo quadrupolar,

$$\frac{du}{dt} = A \sum_{n=-\infty}^{\infty} C_{2n} (2n + \beta) \sin(2n + \beta)\xi - B \sum_{n=-\infty}^{\infty} C_{2n} (2n + \beta) \cos(2n + \beta)\xi \quad (4.80)$$

a qual é útil para estudos de simulação.

4.5. Freqüências Seculares

A forma de uma trajetória iônica no plano r, z tem uma aparência geral de curvas de Lissajous ou figuras-de-oito compostas de duas componentes fundamentais de freqüência, $\omega_{r,0}$ e $\omega_{z,0}$ do movimento secular. A descrição "fundamental" infere que existam outras freqüências de ordens mais altas (n) e que a família total de freqüências seja descrita por $\omega_{r,n}$ e $\omega_{z,n}$. Estas freqüências seculares são obtidas prontamente da Eq. (4.78) quando relembremos que $\xi = 1/2(\Omega t)$ e $u = r, z$ onde:

$$\omega_{u,n} = \left(n + \frac{\beta_u}{2} \right) \Omega, \quad 0 \leq n < \infty \quad (4.81)$$

e

$$\omega_{u,n} = - \left(n + \frac{\beta_u}{2} \right) \Omega, \quad -\infty < n < 0 \quad (4.82)$$

onde,

$$\beta_u \approx \sqrt{\left(a_u + \frac{q_u^2}{2} \right)} \quad (4.83)$$

Deve ser observado que, apesar da freqüência secular axial fundamental, $\omega_{z,0}$, ser usualmente dada em unidades de Hertz, na literatura ela é referida simplesmente como ω_z e deveria ser dada

em radianos/segundo.

Além disso, deve ser observado que, a definição de β dada na Eq. (4.83) é somente uma aproximação conhecida como aproximação de Dehmelt; β_u é definida precisamente por uma expressão de fração contínua em termos de a_u e q_u , como mostrado na Eq. (4.84):

$$\beta_u^2 = a_u + \frac{q_u^2}{(\beta_u + 2)^2 - a_u - \frac{q_u^2}{(\beta_u + 4)^2 - a_u - \frac{q_u^2}{(\beta_u + 6)^2 - a_u - \dots}}}$$

$$+ \frac{q_u^2}{(\beta_u - 2)^2 - a_u - \frac{q_u^2}{(\beta_u - 4)^2 - a_u - \frac{q_u^2}{(\beta_u - 6)^2 - a_u - \dots}}}$$

(4.84)

4.6. Regiões de estabilidade

A consideração primária na nossa utilização da armadilha iônica quadrupolar reside no critério que governa a estabilidade (e instabilidade) da trajetória de um íon dentro de um campo, isto é, as condições experimentais que determinam se o mesmo será armazenado dentro do mecanismo ou será ejetado do mecanismo sendo este perdido ou detectado externamente. As fronteiras entre as regiões estáveis e instáveis do diagrama de estabilidade, referentes àqueles valores de a_u e q_u para os quais β_u é um inteiro, isto é, 0,1,2,3,... Estes limites têm sido

mostrados e correspondem a combinações de séries de co-seno e seno elípticas.

Para estes valores, as soluções da equação de Mathieu são periódicas mas ilimitadas e elas representam, em termos práticos, o ponto em que a trajetória do íon se torna ilimitada. As soluções limitadas estáveis para a equação de Mathieu na direção x são mostradas na Fig. 40. A região mais próxima da origem é limitada por curvas características a_0 e b_1 para as quais $\beta = 0$ e $\beta = 1$, respectivamente.

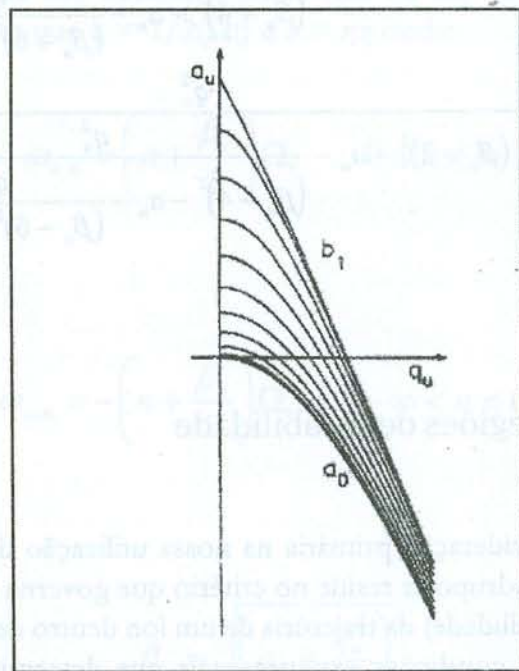


Figura 40. O diagrama de estabilidade de Mathieu na direção x mais próximo à origem.

Os valores destas curvas características são dados por:

$$a_0 = -\frac{q^2}{2} + \frac{7q^4}{128} - \frac{29q^6}{2304} + \dots \quad (4.85)$$

e

$$b_1 = 1 - q - \frac{q^2}{8} + \frac{q^3}{64} + \frac{q^4}{1536} + \dots \quad (4.86)$$

Dentro desta região estável são mostradas as linhas iso- β que correspondem aos valores do conjunto de pontos a, q que tem o mesmo valor de β . Regiões de estabilidade adicionais e regiões de instabilidade são mostrados na Fig. 41 enquanto as regiões de estabilidade adicionais em ambas as direções x e y são mostradas na Fig. 42. Os dois diagramas na Fig. 42 são idênticos, exceto pelo fato de os mesmos diferirem de um fator -1 ; esta diferença reflete os valores das constantes de peso λ e σ ($\lambda = 1, \sigma = -1, \gamma = 0$) para os mecanismos quadrupolares bidimensionais. As Fig. 41 e 42 são mostradas numa forma simplificada na qual somente os valores positivos são mostrados ao longo do eixo q_u devido à simetria existente em relação ao eixo a_u . As regiões nas quais os valores de a_u e q_u representam soluções estáveis para as equações de Mathieu estão sombreadas; aquelas não sombreadas são instáveis.

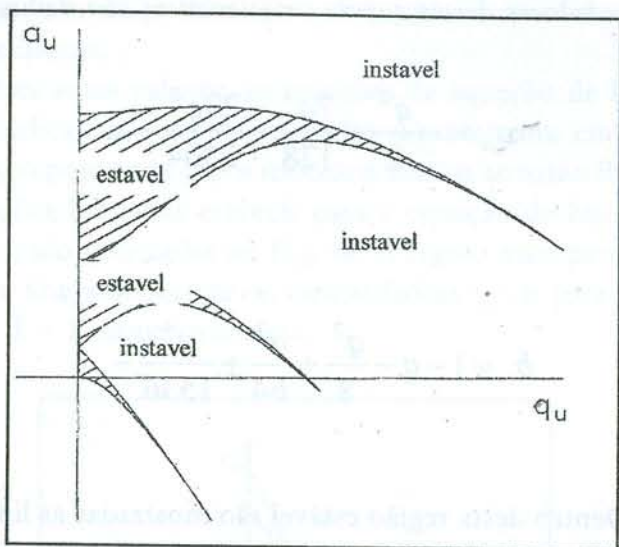


Figura 41. O diagrama de instabilidade de Mathieu na direção x mais próxima à origem.

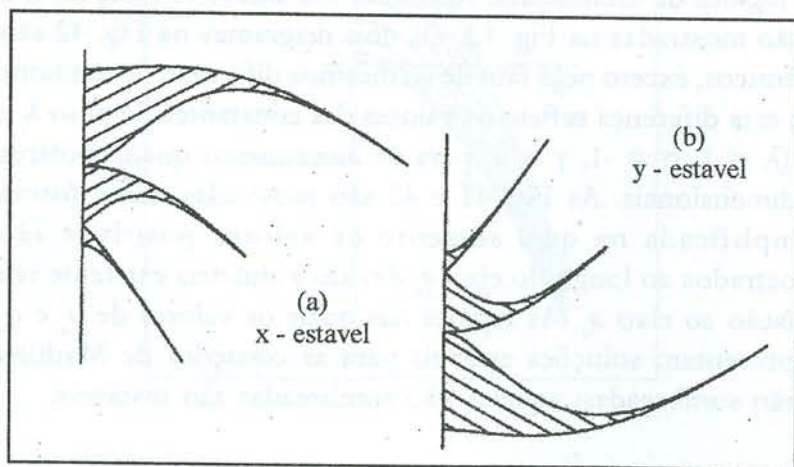


Figura 42. A representação gráfica das soluções estáveis da equação de Mathieu no espaço (a_u, q_u) .

O diagrama de estabilidade de Mathieu em uma dimensão no espaço (a_u, q_u) mostra (Fig. 43) as regiões delineadas por números característicos de uma função do tipo co-seno (a_m) de ordem m e uma função do tipo seno (b_m) de ordem m . Este diagrama é nomeado na terminologia usada por McLachan⁴. As fronteiras de ordem par são simétricas em relação ao eixo a_u , mas as fronteiras de ordem ímpar não o são; entretanto, os diagramas em si parecem ser simétricos em relação ao eixo a_u .

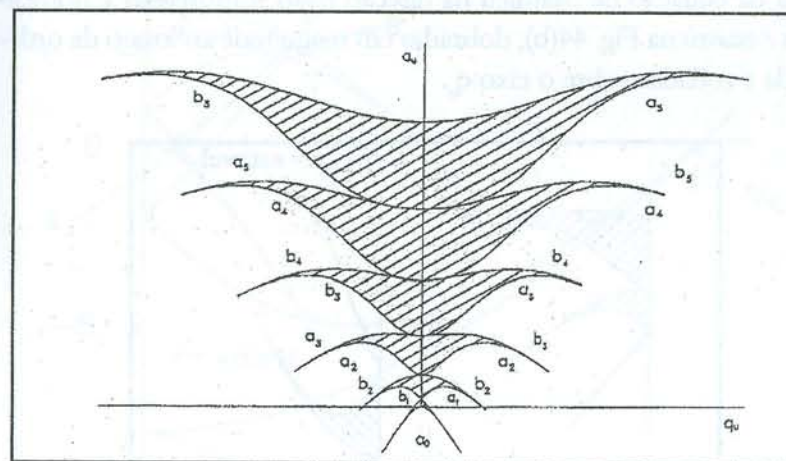


Figura 43. Diagrama de estabilidade de Mathieu em uma dimensão no espaço (a_u, q_u) . As curvas características a_0, b_1, b_2, \dots dividem o plano em regiões de estabilidade e instabilidade. As curvas de ordem par são simétricas relativamente ao eixo a_u , mas as de ordem ímpar não o são. O diagrama em si, entretanto, parece ser simétrico relativamente ao eixo a_u .

5. O diagrama de estabilidade da armadilha iônica quadrupolar

Foi mostrado anteriormente que $a_z = -2a_r$ e $q_z = -2q_r$, onde os parâmetros para as direções r e z diferem por um fator -2 . As regiões de estabilidade correspondentes às soluções estáveis da Equação de Mathieu na direção z são sombreadas e nomeadas z -estáveis na Fig. 44(a). As regiões de estabilidade correspondentes às soluções estáveis da equação de Mathieu na direção r são sombreadas e nomeadas r -estáveis na Fig. 44(b), dobradas em magnitude ao longo da ordenada e rodadas sobre o eixo q_z .

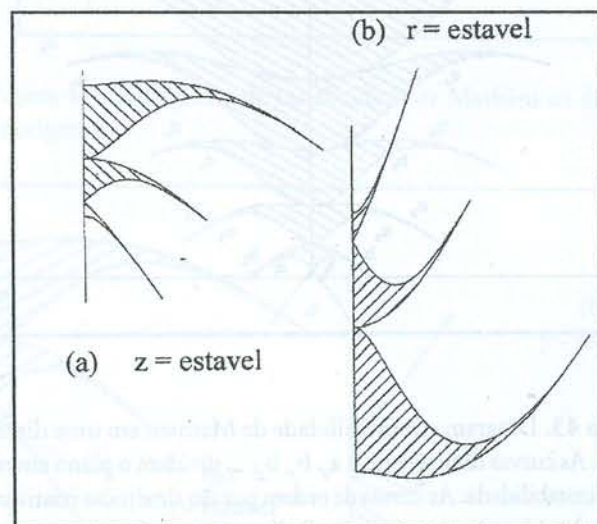


Figura 44. Várias regiões de Estabilidade de Mathieu para o campo de quadrupolo tridimensional. (a) Diagrama para a direção z no espaço (a_u, q_u) ; (b) Diagrama na direção r no espaço (a_u, q_u) onde a dimensão a_r foi multiplicada por -2 .

Os íons podem ser armazenados na armadilha iônica contanto que suas trajetórias sejam estáveis nas direções r e z simul-

taneamente. A região mais próxima à origem, isto é, a região A na Fig. 45, é a de maior importância, atualmente. Esta região é mostrada em maiores detalhes na Fig. 46.

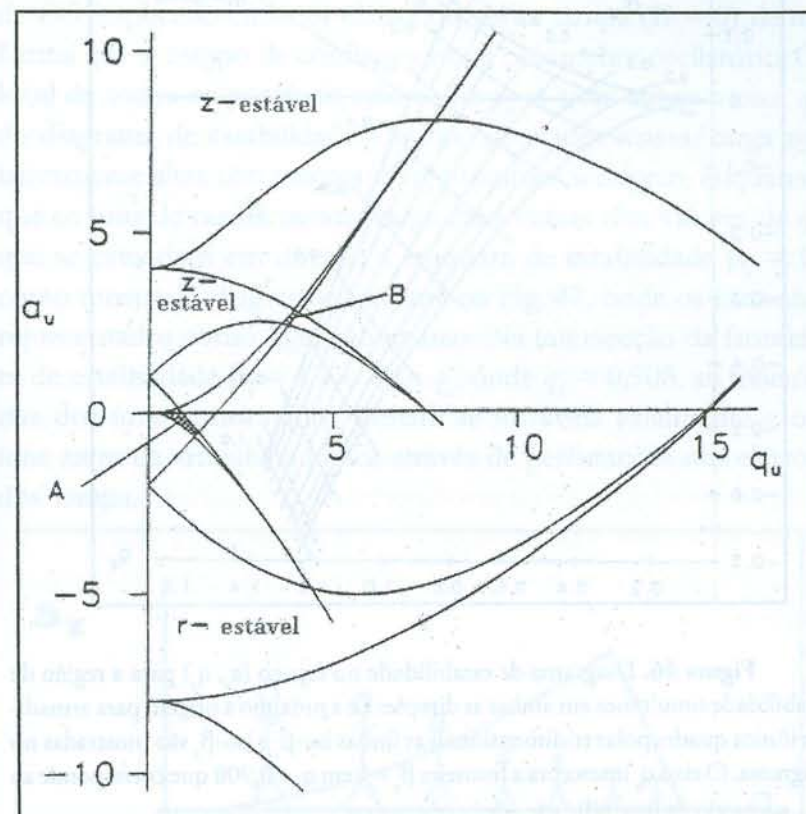


Figura 45. O diagrama de estabilidade de Mathieu no espaço (a_u, q_u) para a armadilha iônica quadrupolar em ambas as direções r e z . Regiões de sobreposição simultânea são nomeadas A e B. Quando os eixos são nomeados como a_u e q_u , a representação diagramática mostra aqui as escalas ordenada e abscissa em unidades de a_z e q_z , respectivamente.

O diagrama de estabilidade na Fig. 46 foi gerado na forma paramétrica e as coordenadas deste diagrama de estabilidade são os parâmetros da equação de Mathieu a_z e q_z .

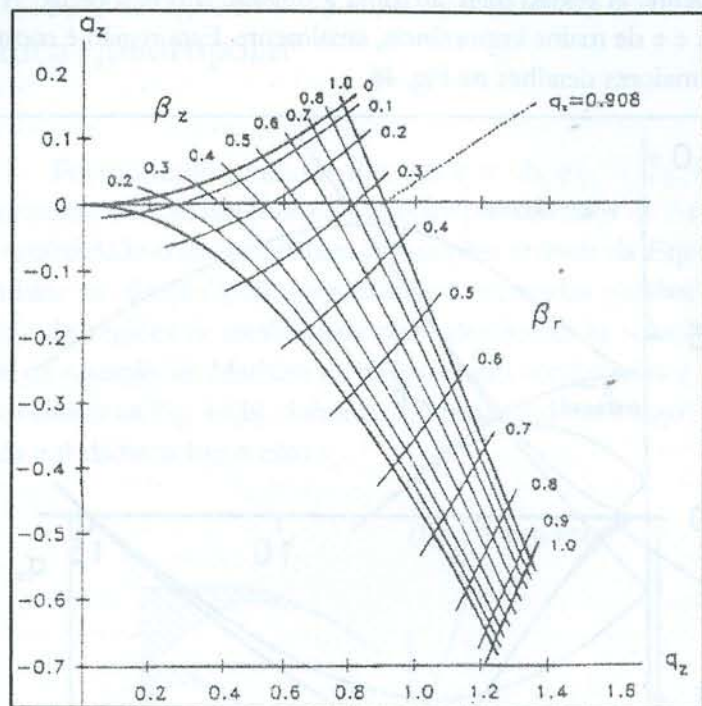


Figura 46. Diagrama de estabilidade no espaço (a_z, q_z) para a região de estabilidade simultânea em ambas as direções r e z próximo à origem para armadilha iônica quadrupolar tridimensional; as linhas iso- β_r e iso- β_z são mostradas no diagrama. O eixo q_z intercepta a fronteira $\beta_z = 1$ em $q_z = 0,908$ que corresponde ao q_{\max} no modo de instabilidade seletiva de massas.

6. Varredura por instabilidade seletiva de massas

Neste novo modo de operação da armadilha iônica como espectrômetro de massas, o eletrodo anel é levado a uma tensão

inicial V_0 de RF e frequência fixa de tal forma que todos os íons num dado intervalo de razão massa/carga serão aprisionados dentro de um campo quadrupolar imposto. Nenhum potencial de CC é aplicado entre os eletrodos anel e tampa ($U = 0$) de tal forma que o campo de confinamento é puramente oscilatório. O local de todos os possíveis valores de q_z se situa sobre o eixo q_z do diagrama de estabilidade. Os íons de razões massa/carga relativamente altas têm valores de q_z próximos à origem, enquanto que os íons de razões massa/carga mais baixas têm valores de q_z que se estendem em direção à fronteira de estabilidade $\beta_z = 1$, como mostrado diagramaticamente na Fig. 47, onde os íons são representados como figuras humanas. Na intersecção da fronteira de estabilidade $\beta_z = 1$ e o eixo q_z , onde $q_z = 0,908$, as trajetórias dos íons aprisionados tornam-se instáveis axialmente e os íons saem da armadilha iônica através de perfurações nos eletrodos tampa.

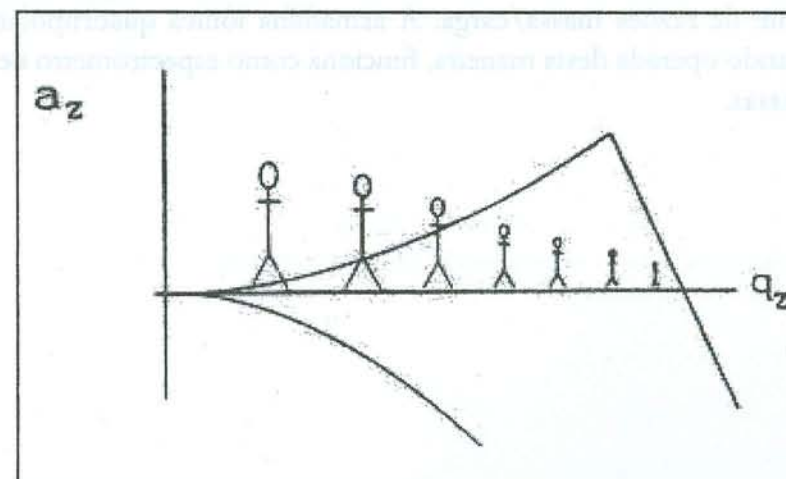
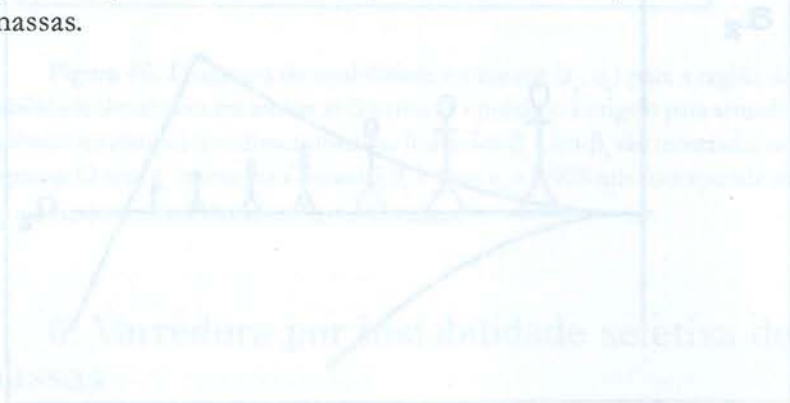


Figura 47. Representação esquemática dos pontos de trabalho (isto é, coordenadas no espaço a_z, q_z) no diagrama de estabilidade para várias espécies de íons armazenadas simultaneamente. O re-arranjo dos pontos de trabalho no que diz respeito às razões massa/carga são esquematizados pelas figuras de seres humanos que diferem em tamanho.

Com o objetivo de criar um feixe de íons que possa passar através destas pequenas perfurações, a nuvem de íon dentro da armadilha iônica é focalizada em direção ao centro da mesma, sob a influência de colisões dissipativas de momento, com gás Hélio.

Como as amplitudes da voltagem de RF são aumentadas no que é descrito como um rampeamento analítico ou varredura analítica, os valores de q_z de todas as espécies iônicas também aumentam. Na medida em que o valor de q_z para cada espécie iônica alcança 0,908, a espécie iônica é ejetada axialmente através dos eletrodos tampa; este método de ejeção iônica na ordem crescente de razões massa/carga ocasionando instabilidade de trajetórias iônicas é referido como *instabilidade axial seletiva de massas*. Quando íons atingem um multiplicador de elétrons localizado atrás de um dos eletrodos tampa, sinais iônicos são criados, os quais produzem um espectro de massas na ordem crescente de razões massa/carga. A armadilha iônica quadrupolar quando operada desta maneira, funciona como espectrômetro de massas.



7. Referências Bibliográficas

1. KNIGHT, R.D., *Int.J.Mass Spectrom.Ion Processes*, 1991, 106, 63.
2. MARCH, R.E. and TODD, J.F.J., eds. *Practical Aspects of Ion Trap Mass Spectrometry*, vol. 1, Fundamentals of Ion Trap Mass Spectrometry, ch. 2, CRC Press, Boca Raton, 1995.
3. DAWSON, P.H., *Quadrupole Mass Spectrometry and its Applications*, Elsevier, Amsterdam, 1976, p.16.
4. MCLACHLAN, N.W., *Theory and applications of Mathieu Functions*. Clarendon Press. Oxford, 1947.

Apêndice A

Cálculo das soluções da equação de Mathieu para $\beta = 1$

Nosso objetivo neste apêndice é calcular explicitamente soluções para a equação de Mathieu para um caso particular. Esta equação diferencial linear de segunda ordem, com coeficientes periódicos, tem grande aplicabilidade em problemas físicos variados tais como o pêndulo invertido, oscilações forçadas num circuito LC, movimento de membranas vibrantes etc.

Quando os coeficientes de uma equação diferencial têm um único valor, são contínuos e periódicos, digamos com período π , a solução não necessariamente possui também período π . De fato pode não admitir (e em geral não admite) soluções periódicas¹.

Então a equação

$$dy/dx + (a + q\cos 2x)y = 0 \quad (\text{A.1})$$

não tem solução periódica a menos que $a = 0$

Por exemplo, verifiquemos a solução da equação abaixo:

$$d^2y/dx^2 + ny = 0 \quad (\text{A.2})$$

se

$$y = e^{inx} \quad (\text{A.3})$$

obtemos

$$dy/dx = in e^{inx} \quad (\text{A.4})$$

e ainda

$$d^2y/dx^2 = i^2 n^2 e^{inx} = -n^2 e^{inx} \quad (\text{A.5})$$

substituindo (A.3) e (A.5) em (A.2) temos:

$$-n^2 e^{inx} + n^2 e^{inx} = 0 \quad (\text{A.6})$$

Observa-se que temos associada a soluções periódicas, funções exponenciais complexas cujo período não será π , a menos que n seja inteiro.

Consideremos agora a equação de Mathieu,

$$d^2u/d\xi^2 + (a - 2q \cdot \cos 2\xi)u = 0 \quad (\text{A.7})$$

lembrando que no caso da armadilha iônica $\xi = \Omega t/2$ onde $\Omega =$ frequência angular da RF aplicada ($\Omega = 2\pi f$).

O teorema de Floquet² afirma que a solução geral da equação (A.6) tem a forma:

$$u = A \cdot u(\xi) + B \cdot u(-\xi) \quad (\text{A.8})$$

onde

$$u(\xi) = e^{\mu\xi} \cdot \psi(\xi) \quad (\text{A.9})$$

ou seja

$$u(\xi) = A \cdot \psi(\xi) \cdot e^{\mu\xi} + B \cdot \psi(-\xi) \cdot e^{-\mu\xi} \quad (\text{A.10})$$

onde $u(\xi)$ é a soma de soluções ímpares e pares. **A** e **B** são constantes arbitrárias e $\psi(\xi)$ é uma função periódica de ξ .

O coeficiente μ pode ser expresso como

$$\mu = \alpha + i\beta \quad (\text{A.11})$$

se α for diferente de zero, os termos $e^{\mu\xi}$ ou $e^{-\mu\xi}$ na equação (A.10) tenderão ao infinito conforme ξ aumenta e portanto as soluções serão instáveis.

Portanto as soluções da equação devem ser necessariamente imaginárias.

Explicitamente temos que,

$$u(\xi) = e^{\mu\xi} \cdot \psi(\xi) \quad (\text{A.12})$$

$$u(\xi) = e^{\alpha + i\beta} \cdot \psi(\xi) \quad (\text{A.13})$$

Pelo teorema de Fourier, uma função periódica, tal como $\psi(\xi)$, pode ser expressa como uma soma infinita de termos exponenciais da forma:

$$u(\xi) = e^{\alpha + i\beta} \cdot \sum_{-\infty}^{+\infty} c_n e^{i(2n + \beta)\xi} \quad (\text{A.14})$$

onde n na somatória varia de $-\infty$ a $+\infty$.

Utilizando a identidade

$$e^{i\theta} = \cos\theta + i \cdot \text{sen}\theta \quad (\text{A.15})$$

teremos

$$u(\xi) = D \cdot \sum_{-\infty}^{+\infty} c_n \cos(2n + \beta)\xi + E \cdot \sum_{-\infty}^{+\infty} c_n \text{sen}(2n + \beta)\xi \quad (\text{A.16})$$

onde \mathbf{D} e $\mathbf{E}' = \mathbf{E} \cdot \mathbf{i}$ são constantes arbitrárias

Considerando a velocidade inicial do íon nula ³, a equação (A.16) se reduz ao termo em co-seno. Além disso, consideremos que a somatória em n varie de 0 a ∞ , e que β e \mathbf{D} sejam iguais a unidade, ou seja:

$$u(\xi) = \sum_0^{+\infty} c_n \cos(2n + 1)\xi \quad (\text{A.17})$$

Vamos substituir esta série na equação (A.7) e igualar os termos de mesmo coeficiente com o intuito de obter relações de recorrência que conectem os termos c_n , a e q .

Inicialmente para $n = 1$ temos:

$$c_1(\xi) = c_0 \cos \xi + c_1 \cos 3\xi \quad (\text{A.18})$$

tomando a segunda derivada dos $c_n(\xi)$ temos:

$$c_n'' = - \sum_0^{+\infty} c_n (2n + 1)^2 \cos(2n + 1)\xi \quad (\text{A.19})$$

para $n = 1$ temos:

$$c_1'' = - (c_0 \cos \xi + c_1 \cos 3\xi) \quad (\text{A.20})$$

substituindo (A.18) e (A.20) na equação de Mathieu, $d^2u/d\xi^2 + (a - 2q \cdot \cos 2\xi)u = 0$ temos

$$-c_0 \cos x - c_1 \cos 3x + (a - 2q \cdot \cos 2x)(c_0 \cos x + c_1 \cos 3x) = 0 \quad (\text{A.21})$$

$$\begin{aligned} & -c_0 \cos \xi - c_1 \cos 3\xi + c_0 a \cos \xi + c_1 a \cos 3\xi - c_0 2q \cos x \cos 2\xi \\ & - c_1 2q \cos 2\xi \cos 3\xi = 0 \end{aligned} \quad (\text{A.22})$$

mas podemos fazer as seguintes substituições trigonométricas:

$$2 \cos 3\xi \cos 2\xi = \cos \xi + \cos 5\xi \quad (\text{A.23})$$

$$2 \cos 2\xi \cos \xi = \cos \xi + \cos 3\xi \quad (\text{A.24})$$

substituindo (A.23) e (A.24) em (A.20) obtemos:

$$\begin{aligned} & -c_0 \cos \xi - c_1 \cos 3\xi + c_0 a \cos \xi + c_1 a \cos 3\xi - c_0 q (\cos \xi + \cos 3\xi) \\ & - c_1 q (\cos \xi + \cos 5\xi) = 0 \end{aligned} \quad (\text{A.25})$$

agrupando os coeficientes c_0 e c_1 temos:

$$\begin{aligned} & c_0 (-\cos \xi + a \cos \xi - q \cos \xi - q \cos 3\xi) + c_1 (-\cos 3\xi + a \cos 3\xi - q \cos \xi \\ & - q \cos 5\xi) = 0 \end{aligned} \quad (\text{A.26})$$

desprezando os termos em co-seno de ordens superiores temos:

$$c_0 \cos \xi (a - 1 - q) + c_1 \cos \xi (-q) = 0 \quad (\text{A.27})$$

$$(a - 1 - q)c_0 - qc_1 = 0 \quad (\text{A.28})$$

que se constitui na primeira relação de recorrência.

Em seguida calculamos a relação de recorrência para $n = 2$ onde:

$$c_2(\xi) = c_0 \cos \xi + c_1 \cos 3\xi + c_2 \cos 5\xi \quad (\text{A.29})$$

$$c_2''(\xi) = -(c_0 \cos \xi + c_1 9 \cos 3\xi + c_2 25 \cos 5\xi) \quad (\text{A.30})$$

substituindo (A.29) e (A.30) na equação de Mathieu (A.7) temos:

$$-c_0 \cos \xi - c_1 9 \cos 3\xi - c_2 25 \cos 5\xi + (a - 2q \cos 2\xi)(c_0 \cos \xi + c_1 \cos 3\xi + c_2 \cos 5\xi) = 0 \quad (\text{A.31})$$

$$-c_0 \cos \xi - c_1 9 \cos 3\xi - c_2 25 \cos 5\xi + a c_0 \cos \xi + a c_1 \cos 3\xi + a c_2 \cos 5\xi - 2q \cos 2\xi c_0 \cos \xi - 2q \cos 2\xi c_1 \cos 3\xi - 2q \cos 2\xi c_2 \cos 5\xi = 0 \quad (\text{A.32})$$

fazendo as substituições trigonométricas,

$$2 \cos 3\xi \cos 2\xi = \cos \xi + \cos 5\xi \quad (\text{A.33})$$

$$2 \cos 2\xi \cos \xi = \cos \xi + \cos 3\xi \quad (\text{A.34})$$

$$2 \cos 2\xi \cos 5\xi = \cos 3\xi + \cos 7\xi \quad (\text{A.35})$$

e agrupando os termos de mesmo coeficiente temos:

$$c_0 \cos \xi (1 - a - q) - q c_1 \cos 3\xi + c_1 \cos 3\xi (-9 + a) - q c_1 \cos \xi - q c_1 \cos 5\xi + c_2 \cos 5\xi (-25 + a) - q c_2 \cos 3\xi - q c_2 \cos 7\xi = 0 \quad (\text{A.36})$$

da primeira relação de recorrência (eq. A.28) temos que $(a - 1 - q)c_0 - qc_1 = 0$ e eliminando os termos em co-seno de ordens superiores temos:

$$-qc_0 \cos 3\xi + c_1 \cos 3\xi (a - 9) - qc_2 (\cos 3\xi) = 0 \quad (\text{A.37})$$

$$\cos 3\xi [-qc_0 + c_1(a - 9) - qc_2] = 0 \quad (\text{A.38})$$

portanto o termo entre colchetes deve ser nulo,

$$-qc_0 + c_1(a - 9) - qc_2 = 0 \quad (\text{A.39})$$

re-arranjando os termos temos:

$$-qc_0 + (a - 9)c_1 - qc_2 = 0 \quad (\text{A.40})$$

a relação acima se constitui na segunda relação de recorrência. Generalizando temos:

$$\{ (2n + 1)^2 - a \} c_n + q(c_{n+1} + c_{n-1}) = 0 \quad (\text{A.41})$$

onde $n = 1, 2, 3, \dots$

ou seja

$$\{ a - (2n + 1)^2 \} c_n - q(c_{n+1} + c_{n-1}) = 0 \quad (\text{A.42})$$

As eqs. (A.28) e (A.42) devem ser consistentes e a condição de sua consistência é:

$$\Delta(a, q) = \begin{bmatrix} a - 1 - q & -q & 0 & 0 & \dots \\ -q & a - 9 & -q & 0 & \dots \\ 0 & -q & a - 25 & -q & \dots \\ 0 & 0 & -q & a - 49 & \dots \\ \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & \ddots \end{bmatrix} = 0 \quad (\text{A.43})$$

Portanto, para que possam existir soluções periódicas, as constantes a e q devem ter um dos valores determinados pela equação determinantal:

$$\Delta(a, q) = 0 \quad (\text{A.44})$$

Os valores de a e q são conhecidos como valores característicos; se a e q forem conhecidos, os coeficientes c_n podem ser obtidos pelas relações de recorrência e são determinados unicamente, a não ser por um fator constante.

Em geral as relações de recorrência são normalizadas ⁴ com a condição $c_0 = 1$. Assumindo esta condição e fazendo uso das relações de recorrência (A.28) e (A.42), podemos calcular explicitamente os coeficientes c_n o que nos leva à solução da equação de Mathieu para o caso considerado, ou seja:

$$u(\xi) = \sum_0^{+\infty} c_n \cos(2n+1)\xi =$$

$$c_0 \cos \xi + c_1 \cos 3\xi + c_2 \cos 5\xi + c_3 \cos 7\xi + \dots =$$

$$\cos \xi + \frac{(a-1-q)}{q} \cos 3\xi + \frac{(a-9)(a-1-q)}{q^2} \cos 5\xi + \frac{(q+1-a)}{q^3} \{(25-a)(a-9)+1\} \cos 7\xi + \dots \quad (\text{A.46})$$

A expressão acima nos dá a posição de um íon dentro de um campo quadrupolar a cada instante, considerando as condições referidas anteriormente para $\beta = 1$.

Como vimos anteriormente, as constantes a e q no caso específico da armadilha iônica, são determinadas por parâmetros

físicos conhecidos como observamos abaixo onde u representa um dos eixos coordenados:

$$a_u = \frac{8eV}{mr_0^2 \Omega^2} \quad \text{e} \quad q_u = \frac{4eV}{mr_0^2 \Omega^2} \quad (\text{A.47})$$

Observe que a condição $\beta = 1$, ou seja, um valor inteiro de β , nos leva, segundo Dawson ⁵, ao caso das soluções que nada mais são do que as fronteiras entre as regiões instáveis e estáveis do diagrama de estabilidade e são referidas como curvas características ou valores característicos, ou seja:

$$\mu = i\beta \quad \text{onde } \beta \text{ é um número inteiro.}$$

No caso em que $\mu = i\beta$ onde β é um número não inteiro, teremos soluções periódicas e estáveis para a equação de Mathieu.

Referências bibliográficas

1. INCE, E. L., *Ordinary differential equations*. Dover publication, 1944.
2. JAEGER, J. C. *An introduction to applied mathematics*. Oxford at the Clarendon Press, 1951.
3. BONNER, R.F. *A study of the quadrupole ion storage source*. Ph. D. Thesis, Univ. of Kent, Canterbury, Kent, England, 1974.
4. MARCH, R. E. and HUGUES, R. J. *Quadrupole Storage Mass Spectrometry*. John Wiley & Sons, 1989.
5. DAWSON, P. H. *Quadrupole Mass Spectrometry and its Applications*, Elsevier, Amsterdam, 1976.

Apêndice B

Análise quantitativa de gases por espectrometria de massas

As aplicações da espectrometria de massas como uma ferramenta analítica são inúmeras e entre elas têm-se destacado as análises quantitativas de misturas gasosas contendo multicomponentes.

O objetivo principal deste apêndice é a interpretação quantitativa de um determinado espectro de massas. O procedimento utilizado é o método das equações lineares. Também serão analisadas as diferentes fontes de erro que afetam a interpretação do resultado final. O espectrômetro de massas utilizado neste trabalho é um espectrômetro de massas quadrupolar do tipo Filtro de Massas.

O espectro de massas de um gás consiste num conjunto de intensidades que correspondem a várias razões massa/carga dos íons formados na fonte de íons do espectrômetro de massas.

Para analisar quantitativamente uma mistura gasosa, a fragmentação e a sensibilidade das diferentes espécies gasosas individuais devem ser conhecidas previamente¹⁻³. Para uma mistura gasosa, o espectro de massas será descrito por:

$$I_m = \sum_{n=1}^N S_n K_{nm} P_n \quad (\text{B.1})$$

onde I_m é a intensidade para a m-ésima razão massa/carga, S_n é a sensibilidade para o n-ésimo gás, K_{nm} é a fragmentação para a m-ésima razão massa/carga do n-ésimo gás e P_n é a pres-

são parcial para o n-ésimo gás.

Assim, podemos obter um conjunto de equações lineares envolvendo pressões parciais dos gases. Sendo m maior que n , teremos mais equações que incógnitas. Sistemas desse tipo envolvem equações lineares como a seguinte:

$$Y = A_1X_1 + A_2X_2 + \dots + A_NX_N \quad (\text{B.2})$$

onde Y é a variável dependente e X_1, X_2, \dots, X_N são as variáveis independentes.

Deve-se notar que geralmente teremos m maior que n podendo, no entanto, haver exceções. Neste caso, são selecionadas m equações que constituirão uma matriz quadrada⁴.

Geralmente os maiores valores de I_m são escolhidos para que haja uma redução nos erros. Entretanto, por meio da familiaridade com os gases analisados, a escolha dos valores de I_m não será necessariamente a escolha dos maiores valores, obtendo-se desta maneira resultados mais satisfatórios.

Considerando m igual a n , o sistema dado pela equação B.1, na forma matricial nos dará a solução para pressões parciais, da seguinte forma:

$$\begin{bmatrix} P_1 \\ P_2 \\ \bullet \\ \bullet \\ P_n \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} I_1 \\ I_2 \\ \bullet \\ \bullet \\ I_n \end{bmatrix} \times \begin{bmatrix} S_1 \\ S_2 \\ \bullet \\ \bullet \\ S_n \end{bmatrix}^{-1} \times \begin{bmatrix} K_{11} & K_{12} & \bullet & \bullet & K_{1n} \\ K_{21} & K_{22} & \bullet & \bullet & K_{2n} \\ \bullet & \bullet & \bullet & \bullet & \bullet \\ \bullet & \bullet & \bullet & \bullet & \bullet \\ K_{n1} & K_{n2} & \bullet & \bullet & K_{nn} \end{bmatrix}^{-1} \quad (\text{B.3})$$

Portanto, as pressões parciais dos componentes de uma mistura gasosa são calculadas diretamente dos valores das inten-

sidades iônicas do espectro de massas representadas pela matriz I e dos parâmetros de calibração que compõem os elementos das matrizes S e K .

Na equação B.2, os coeficientes A_1, A_2, \dots, A_N são, portanto, os produtos $S_n K_{nm}$, que no modelo linear assumido, não estão sujeitos a erro. No entanto, para os dados obtidos da espectrometria de massas, os valores S_n e K_{nm} estão sujeitos a erro. A fragmentação tem a tendência de se alterar com o tempo e requer uma calibração periódica para que seja mantida uma certa precisão. A sensibilidade também varia com o tempo devido às condições de operação do espectrômetro de massas.

Como a fragmentação tem uma dependência intrínseca na sensibilidade de compostos gasosos, deve-se determinar o erro apenas na sensibilidade desses compostos, num determinado intervalo de tempo no qual a sensibilidade não apresente uma significativa variação na precisão dos resultados.

Para facilitar a determinação das sensibilidades dos gases a serem analisados, somente um determinado gás é calibrado diariamente, por exemplo o Nitrogênio, e através desse dado são ajustadas as sensibilidades dos outros compostos gasosos.

A seguir apresentamos dados experimentais que contribuem ao melhor entendimento de uma análise quantitativa de gases multicomponentes. Foram analisados os gases puros N_2 , CO_2 e Ar nos períodos de uma semana e de dias, para verificar o tempo de validade da calibração destes gases no espectrômetro de massas. Todas as análises foram realizadas no intervalo de pressão de trabalho situado na região de $5,0 \times 10^{-6}$ Torr, a $1,0 \times 10^{-5}$ Torr. Nessa região se observa uma variação linear da sensibilidade com a pressão^{5,6}.

Por meio das interseções das equações das retas obtidas, observa-se que a variação da sensibilidade em função do tempo, apresenta menor variação nos períodos de dias ou de semanas.

Nos períodos de dias e de uma semana as maiores variações observadas na sensibilidade são respectivamente, para o Nitrogênio: 12,8% e 12,2%; para o gás carbônico: 2,7% e 10,8%; para o Argônio: 8,5 e 12,8%.

Conclui-se, portanto, que para se obter análises com maior precisão, a calibração do espectrômetro de massas deve ser realizada num curto prazo de tempo, preferencialmente semanalmente.

A causa da variação da sensibilidade em função do tempo é atribuída aos fenômenos que afetam diretamente as condições de ionização das moléculas do gás a serem analisadas dentro da fonte de íons do espectrômetro de massas. Estes fenômenos podem ser dos mais diversos, desde o desgaste do filamento emissor de elétrons, que ioniza o gás a ser analisado até a temperatura ambiente que afeta as paredes metálicas do espectrômetro de massas.

Com o objetivo de confirmar a validade da calibração, verificou-se o comportamento da calibração na análise de misturas gasosas sintéticas conhecidas. Inicialmente o espectrômetro de massas foi calibrado com gases de alta pureza: Hidrogênio, Argônio, Nitrogênio e gás carbônico, no intervalo de pressão de trabalho. Estes gases são componentes das misturas gasosas sintéticas que serão analisadas. Logo após uma semana foram analisadas as seguintes misturas gasosas conhecidas; entre parênteses estão as porcentagens fornecidas pelo fabricante:

Ar-CO₂ (97,4% - 2,6%)

Ar - N₂ (96,5% - 3,5%)

H₂ - CO₂ - N₂ (2% - 2% - 96%)

Por meio da calibração e utilizando o método das equações lineares, os espectros obtidos a partir da análise das misturas gasosas são interpretados. Os resultados são os seguintes:

Ar-CO₂ (94,7% - 5,3%)

Ar - N₂ (96,4% - 3,6%)

H₂ - CO₂ - N₂ (2,1% - 5,3% - 92,6%)

Comparando os resultados por meio das análises do espectrômetro de massas e os resultados proporcionados pelo fornecedor das misturas gasosas, conclui-se que os resultados obtidos para os gases Ar, N₂ e H₂ não apresentam discrepância com relação às concentrações fornecidas. Na mistura de H₂, CO₂ e N₂, obteve-se desvios para os gases Hidrogênio e Nitrogênio e um desvio maior para o CO₂. Estes desvios estão relacionados com a presença de outras formas iônicas no espectro de massas do CO₂ e também com as diferentes velocidades de bombeamento dos componentes da mistura gasosa, sendo necessário introduzir correções quando se efetua estudos quantitativos desse tipo.

Referências bibliográficas

1. ASHCRAFT, R.W., *"Analysis of mass spectrometer data by weighted least squares"*. Amarillo, Masson and Hanger-Silas Mson, Co., Inc., 1975. (MHSMP-75-20V).
2. ASHCRAFT, R.W. *Error analysis of mass spectrometer data*. Amarillo, Mason and Hanger-Silas Mason Co., Inc., 1976. (MHSMP-77-5K).
3. BIGUENET, Ch. *Spectrometrie de masse dans l'analyse des gaz residuels*. Vide, 27 (159/160):143-151, 1972.
4. SOUCHET, R., SARRAU, J., VALDENER, G. *Analyse des gaz residuels en ultra vide*. Vide, 27 (159/160):125-142 1972.
5. GUIMARÃES, L. F. & VEGA, O., Análise quantitativa de uma mistura gasosa utilizando a técnica de Espectrometria de Massa. publicação IPEN-140, 1988.
6. VEGA, O., *Utilização da técnica de espectrometria de massas na análise de gases oclusos em pastilhas de dióxido de urânio*. São Paulo, 1980. (Tese de mestrado, Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares).

ENDEREÇO PARA CORRESPONDÊNCIA

Oscar Vega Bustillos

Rua Ibraim Habib, 04 - Jd. Bussocaba City

Osasco - SP - 06040-400

e-mail: ovega@uol.com.br