

O analisador eletromagnético de íons na espectrometria de massas

Por Oscar Vega Bustillos*

Na Edição 96 Revista Analytica, estão apresentadas as três seções que caracterizam o espectrômetro de massas: A fonte de íons, o analisador de massas de íons e o detector de íons. A ionização do analito ocorre na fonte de íons e os íons resultantes são contados no detector. Porém, é o analisador de massas que é responsável por discriminar e determinar a relação massa-carga (m/z) dos íons do analito. Portanto, o analisador de massas é o componente mais importante do espectrômetro de massa que coleta as massas ionizadas e as separa com base na razão m/z e as envia ao detector onde elas são detectadas. Em seguida são convertidas em uma saída digital. Logo, é o analisador que permite que o espectrômetro de massa atenda ao seu objetivo principal: determinar as massas dos analitos que estão sendo medidos. Por essa razão, a escolha do analisador depende das propriedades do analito após a ionização e dos requisitos do experimento que está sendo realizado.

O analisador de massas é avaliado de acordo com as seguintes características:

- Limite do intervalo de massas: O intervalo de massas que o analisador pode mensurar ou a leitura máxima da razão massa/carga (m/z) que pode analisar. A unidade é Dalton (Da).

- Velocidade de análise: O número de espectros de massas obtidos por unidade de tempo ou "scan-speed". A unidade é expressa em unidades de massas por segundo.

- Eficiência de transmissão: A razão do número de íons que saem do analisador a caminho do detector e o número de íons que

ingressam no analisador.

- Exatidão de massa: Determina a exatidão da massa do íon com razão m/z detectada pelo analisador. A exatidão de massa é correlacionada à estabilidade e resolução do analisador de massas.

- Resolução: A resolução ou poder de resolução é a capacidade do analisador de massas em distinguir sinais de dois íons com massas muito próximas.

Existem vários tipos de analisadores de massas que podem ser usados para a separação de íons na espectrometria de massa, os mais utilizados são: Setorial magnético/elétrico, Quadrupolares "Ion Trap"/Filtro de massas, Tempo de voo (Time of flight – TOF) e Orbitrap. Neste trabalho será descrito o analisador de massas setorial magnético/elétrico.

Arthur Jeffrey Dempster (1886-1950) foi um físico canadense-americano que construiu o primeiro espectrômetro de massa setorial, um dispositivo usado para separar e medir as quantidades de diferentes partículas carregadas, tais como núcleos atômicos ou fragmentos moleculares. Dempster dedicou grande parte de sua carreira quase exclusivamente a uma única tarefa, a de usar técnicas de espectrometria de massas para descobrir isótopos estáveis dos elementos químicos e suas abundâncias relativas. Ele descobriu o isótopo urânio-235, que foi usado para construção de bombas atômicas. A Figura 1 apresenta o espectrômetro de massas construído por Dempster: sal de urânio é instalado num filamento de tungstênio (F). Quando o filamento é aquecido por uma resistência elétrica, íons de urânio são gerados da superfície do

sal, extraídos e acelerados por um eletrodo oco (E) em direção à fenda de entrada do analisador magnético (S1). Os íons seguem então uma trajetória semicircular estabelecida pela força de Lorentz, por um campo de setor magnético uniforme (B). O raio da trajetória R é definido por três fendas (S1, S2 e S3). Os íons com esta trajetória selecionada são então detectados pelo detector D.

O analisador de setor magnético utiliza a equação da força centrípeta, equação 1, descrita por Lorentz:

$$z v B = m v^2 / R \text{ (Equação 1)}$$

onde, z representa a carga de um íon, v é a velocidade do íon, B é o campo magnético, m é a massa do íon e R é o raio da trajetória do íon.

A velocidade do íon v é relacionada à sua aceleração da tensão elétrica V pela equação 2:

$$\frac{1}{2} m v^2 = z V \text{ (Equação 2)}$$

Utilizando álgebra, substituindo v da equação 1 na equação 2, obtemos a razão massa / carga do íon (equação 3):

$$m / z = B^2 R^2 / 2 V \text{ (Equação 3)}$$

Sendo R constante, um íon com uma determinada razão m/z pode ser isolado e mensurado por meio de uma combinação determinada de campo magnético B e tensão elétrica V. No arranjo do espectrômetro de massas de Dempster, foi utilizado um campo magnético fixo, isto é, um campo magnético permanente e varrido a tensão elétrica V para medir os espectros de massas de diferentes espécies iônica presentes na câmara de vácuo do espectrômetro de massas.

Francis Aston (1877-1945) foi um físico-químico inglês, aluno de J.J. Thomson recebeu o prêmio Nobel de química em 1922, "pela des-

coberta de isótopos de um grande número de elementos não radioativos, utilizando um espectrômetro de massa construído por ele". Aston modificou o espectrômetro de massas de Thomson para torná-lo mais preciso e versátil. A modificação foi no analisador de íons, além do campo magnético setorial, ele introduziu um campo elétrico setorial para filtrar os íons com mesma energia. Graças a esta modificação a resolução do espectrômetro de Aston aumentou consideravelmente conseguindo separar melhor duas massas iônicas consecutivas.

Aston montou um novo sistema de vácuo, utilizando uma nova bomba de mercúrio. Para obter um feixe de íons mais intenso, ele passou seus íons através de duas fendas, em vez de um tubo. Logo, duas placas paralelas, formando um campo eletrostático, desviaram os íons através de um pequeno ângulo, permitindo que íons de uma mesma gama de energias fossem selecionados. Os feixes de íons selecionados passaram, a seguir, entre os polos de um ímã, isto é um campo magnético, logo foram desviados os caminhos dos íons de acordo com sua razão massa/carga. Ao sintonizar o campo elétrico, íons de diferentes massas poderiam ser focalizados em uma chapa fotográfica. Os nomes setoriais na espectrometria de massas provem deste arranjo: setor eletrostático e setor magnético.

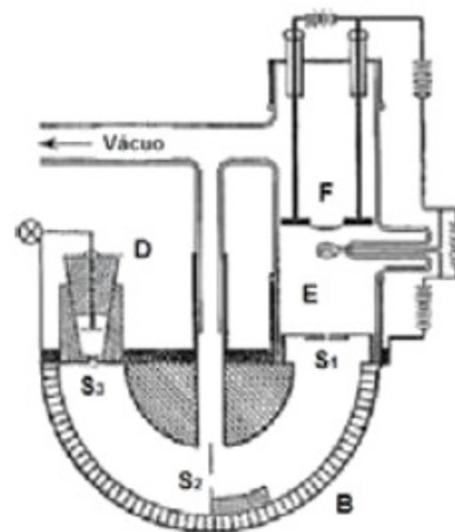
Aston confirmou que o Neônio tinha dois isótopos, assim como o cloro, e mediu as massas de todos os elementos que ele encontrou. Thompson ficou entusiasmado com isso, achando que seu aluno Aston tivesse descoberto um novo elemento. Mas Aston estava cético (como ele sempre foi), já que Frederick Soddy havia proposto recentemente que um elemen-

to poderia existir com diferentes massas, chamado isótopos. A Figura 2 apresenta o espectrômetro de massas de Aston, destacando o campo elétrico setorial e o campo magnético setorial.

Graças ao trabalho de Dempster e Aston, a espectrometria de massas com analisador de massas eletromagnético setorial é uma das ferramentas analíticas mais rápidas e poderosas de todos os tempos, com aplicações nas ciências física, química e biológica.

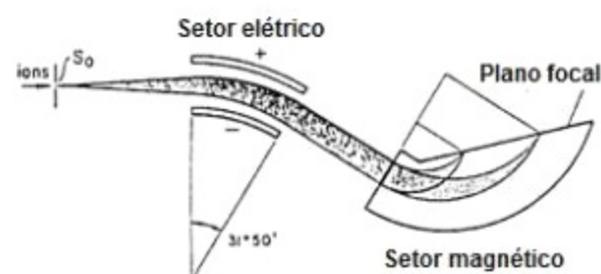
As vantagens do espectrômetro de massas com analisador eletromagnético de íons setorial são as seguintes: Velocidade de análise, o número de espectros de massas obtidos por unidade de tempo ou "scan-speed" é elevado; eficiência de transmissão, a razão do número de íons que saem do analisador a caminho do detector e do número de íons que ingressam no analisador é máxima; maior exatidão da massa do íon com razão m/z ; maior resolução de massas, isto é, a habilidade do analisador em distinguir sinais de dois íons com massas muito próximas.

As desvantagens do espectrômetro de massas com analisador eletromagnético de íons setorial são as seguintes: Elevado custo comparado com outros tipos de espectrômetros de massas; necessita de um grande espaço no laboratório para sua instalação; precisa de espectrometrista de massas com elevado conhecimento na ciência correlacionada à análise a ser realizada; elevado custo de manutenção.



Fonte: Reserachgate.net

Figura 1: Espectrômetro de massas de Dempster com fonte de íons por termo ionização (F), analisador setorial magnético (B) e detector de íons (D).



Fonte: Reserachgate.net

Figura 2: Espectrômetro de massas construído por Aston. Os íons do analito atravessam a fenda S_0 . No setor elétrico os íons são filtrados de acordo a sua energia. No setor magnético os íons são separados de acordo a sua razão m/z . No plano focal os íons do analito são detectados.

Referências bibliográficas

- 1) E. Hoffman e V. Stroobant. "Mass spectrometry". Edit. John Wiley & Sons. England. 2007.
- 2) J.H. Beynon. "Mass Spectrometry and Its Application to Organic Chemistry". Edit. Elsevier Science Ltd. England. 1960.

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

