

3

Espectrometria de Massa

3.1

Princípios

A espectrometria de massa determina as razões massa/carga de íons emitidos quando uma amostra é excitada por algum agente ionizante. Os agentes ionizantes podem ser vários: feixe de elétrons, feixe de radiação laser ou de luz síncrotron, campos elétricos intensos, feixes de íons acelerados de keV a GeV, partículas alfas de fontes radioativas ou fragmentos de fissão do nuclídeo metaestável ^{252}Cf . Uma vez inferidas as cargas dos íons gerados, obtém-se a massa do íon molecular da substância analisada e as massas de íons fragmentos dela. A outra informação fornecida pela espectrometria de massa é a abundância dos íons detectados. A massa molecular identifica a substância e as massas e as abundâncias dos fragmentos dão informação sobre as estruturas das substâncias.

Os espectrômetros de massa possuem três componentes fundamentais: a fonte de íons, o analisador de massa dos íons e o sistema de detecção de íons.

Na fonte de íons a amostra é excitada por um agente ionizante. Os íons produzidos são então acelerados para dentro do analisador do espectrômetro de massa. Neste, os diferentes íons são separados de acordo com as suas razões massa/carga (m/z). O analisador é que determina a exatidão do aparelho e a faixa de massas que podem ser analisadas. Os tipos de analisadores mais comuns são:

[13]

- setores elétrico e magnético (dupla focalização)
- quadrupolo elétrico ou magnético
- tempo de voo (time of flight, TOF)
- armadilha de íons (ion trap)
- ressonância ciclotrônica de íons (FT-MS)

Com um espectrômetro de massa, as massas atômicas e as moléculas podem ser determinadas com grande precisão e com resolução em massa no

mínimo suficiente para separar íons que difiram de uma unidade de massa atômica. Como todos os analisadores operam com íons em vôo, é sempre necessário um sistema de vácuo. O sistema de aquisição de dados processa os sinais correlacionados da fonte de íons, analisador e detector e os apresenta na forma de um espectro de massa.

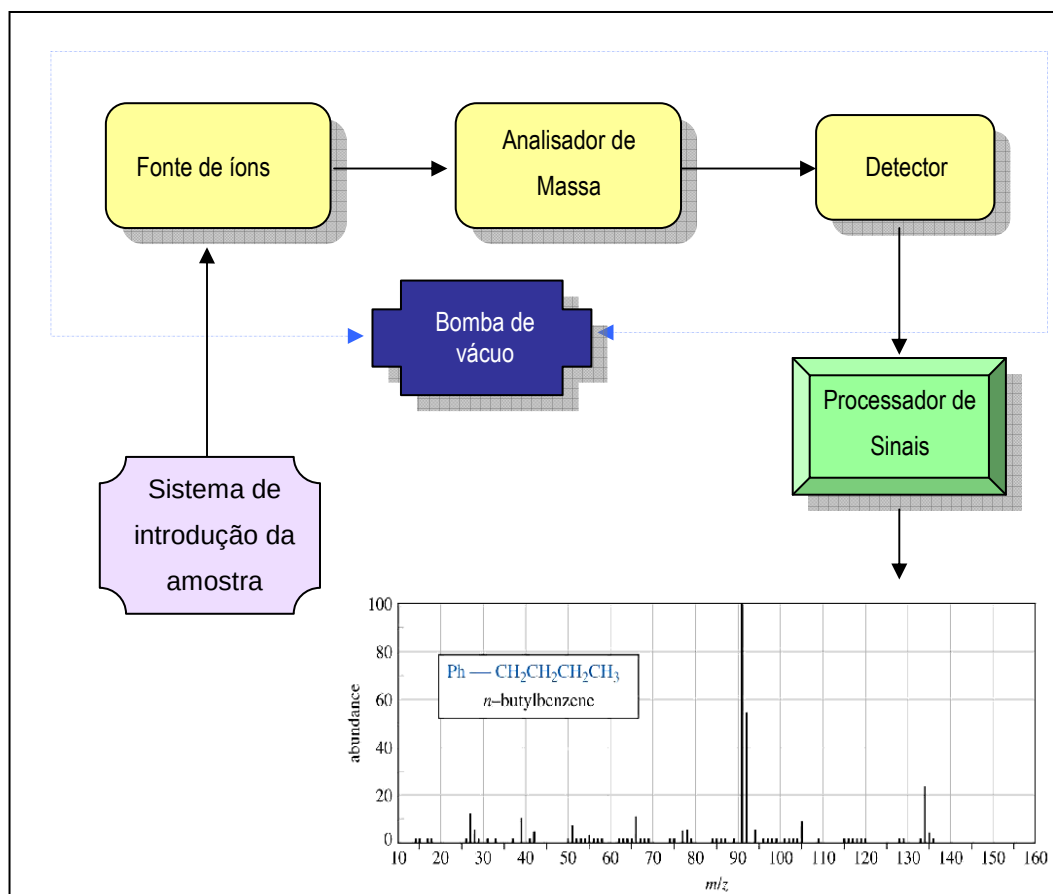


Fig. 3.1. Componentes básicos de um espectrômetro de massa. O resultado final é o espectro de massa.

3.2 Espectrometria de Massa LDI

Em 1970, Vastola, Mumma e Pirone [14] obtiveram um espectro de massa dos íons orgânicos moleculares formados diretamente pela ação de um laser pulsado sobre o composto hexassulfonato de sódio ($\text{Na}^+\text{C}_6\text{H}_{13}\text{SO}_3^-$). Seu registro pode ser o primeiro exemplo de laser desorption [15].

Na técnica *Laser Desorption Ionization* (LDI), dessorção e ionização por laser, os pulsos laser variam de 10^6 a 10^{10} W/cm² e são focalizados em uma área, na superfície da amostra, em torno de 10^{-3} até 10^{-4} cm².

Os pulsos da radiação laser induzem a dessorção de material na forma de íons e de moléculas neutras nas camadas superficiais da amostra, Fig. 3.2.

Esta técnica é usada no estudo de superfícies e na análise de composição local de amostra, tal como inclusões em minerais ou em orgânulos celulares.

A técnica LDI deu origem à técnica MALDI (*Matrix Assisted Laser Desorption Ionization*) em 1988 [16], hoje muito mais utilizada do que a LDI porque ampliou em muito tanto a sensibilidade quanto a faixa de massas analisáveis e, conseqüentemente, as aplicações da espectrometria de massa. Ambas utilizam exatamente a mesma instrumentação, mas diferem essencialmente no preparo das amostras. Em MALDI, os analitos são misturados com uma matriz na proporção de 1 para 1000 ou até 10000. A matriz consiste de uma ou mais substâncias que absorvem a radiação do laser e transferem próton (por reações ácido-base) ou outro cátion como Na⁺ ou K⁺ a moléculas ou a fragmentos do analito. O processo é complexo porque envolve muitos fenômenos de interações físico-químicas e, embora ainda não esteja totalmente compreendido, acredita-se que a matriz exerça as funções: a) de isolar por solvatação as moléculas dos analito umas das outras, já que as moléculas da matriz são muito mais numerosas do que as do analito; b) de absorver a energia do laser e de transferir energia e carga para o analito; c) de assistir a dessorção do analito para o estado gasoso por arraste na pluma do material dessorvido. Este processo é esquematizado na Fig. 3.2.

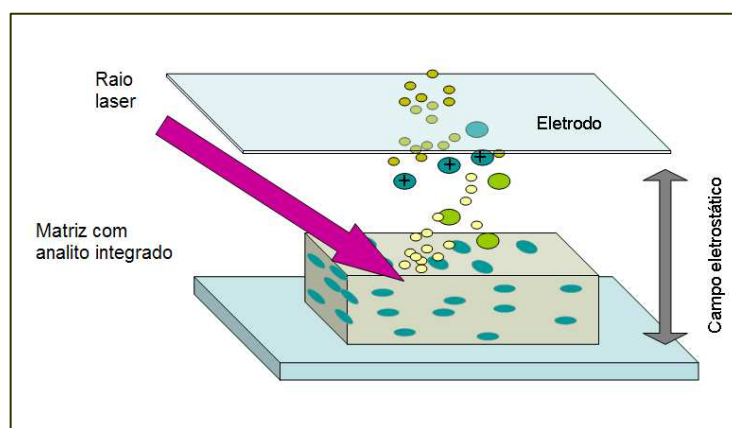


Fig. 3.2: Mecanismo de ação do raio laser na técnica MALDI

3.3

Analizador por Tempo de Vôo

É o tipo de analisador que separa os íons em função do tempo de vôo que cada íon de determinada razão massa/carga leva para percorrer, em vácuo, a distância entre a amostra e o detector. Em geral, esse percurso é constituído por uma ou duas regiões de aceleração curtas e outra região, longa, livre de campo elétrico.

Este tipo de analisador aproveita o fato de que íons de massas diferentes, ao deixarem simultaneamente a amostra e serem submetidos ao mesmo campo elétrico acelerador levam tempos diferentes para chegar ao detector. [17]

Um campo eletrostático acelera os íons formados durante a incidência de pulsos laser curtos sobre a amostra até atingirem de 3 a 30 keV de energia cinética. Após deixar a fonte onde foram gerados e de serem acelerados na região de aceleração, os íons atravessam uma região livre de campo elétrico na qual são separados em função de suas razões m/z . A separação ocorre porque os íons com diferentes valores de m/z são acelerados com a mesma energia cinética e ao entrarem na região livre de campo elétrico do analisador de tempo de vôo são separados por suas velocidades diferentes, Fig. 3.3. Obviamente, os íons mais leves são mais rápidos.

Conhecendo a tensão de aceleração e os comprimentos das duas regiões de vôo (a de aceleração constante e a de vôo sem aceleração), a razão m/z dos íons pode ser determinada medindo o tempo de vôo dos íons, como se pode observar nas equações seguintes:

$$E = \frac{1}{2}mv^2 = qU \quad ; \quad T = t_d + t_L \quad ; \quad T = (2d + L)\sqrt{\frac{m}{2qU}}$$

Onde m e q são a massa e a carga do íon, U é a tensão de aceleração, d e L são os comprimentos das regiões de aceleração e de vôo livre e t_d e t_L são, respectivamente, os tempos de vôo dos íons nas duas regiões citadas.

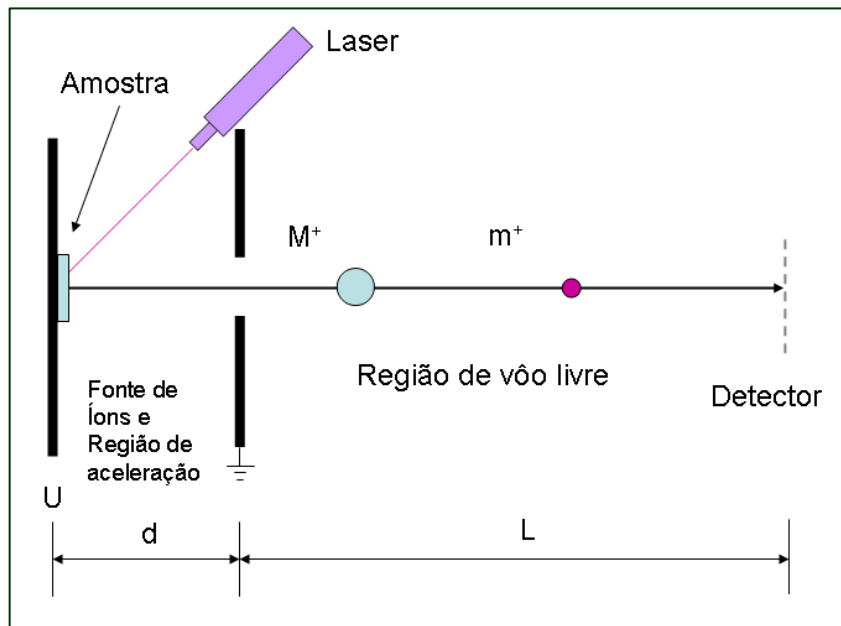


Fig. 3.3: Diagrama de um espectrômetro de tempo de voo.