



Espectroscopia de Massa: Um Tópico de Física Contemporânea Com Enfoque para o Ensino Médio

Mestrado em Ensino de Física – 13 de outubro de 2009

Wilma Machado Soares Santos

PHYSICS EDUCATION - 2009

Trazer para o Ensino Médio Problemas Recentes de Pesquisa Científica.

Espectroscopia de Massa é um tema de interesse prático e acadêmico.

**Espectrômetro de Massa por Tempo de Vôo: TOF-MS
Massa dos íons é determinada pela medida do tempo de vôo dos íons acelerados por campos elétricos.**

Espectroscopia de Massa utiliza conceitos básicos de Mecânica e Eletricidade.

Alguns resultados obtidos com iodeto de cério - CsI exemplificam a relação entre massa e TOF.

Impressões Digitais são Usadas para Identificar Pessoas.

Espectroscopia de Massa é Usada para Identificar Substâncias.

Para medir componentes individuais de uma molécula, o Espectrômetro de Massa os converte em íons acelerados por campos elétrico e magnético externos.

Espectrômetro de Massa é composto por:

Amostra sólida, Laser, Fonte de Íons, Detector de Íons, Sistema de Aquisição de Dados, Sistema de Análise - Separa íons moleculares provenientes da fonte de acordo com as razões *Massa / Carga*.

História e Principais Características

**Espectroscopia de Massa baseada no trabalho de J J Thomson
Laboratório Cavendish - Universidade de Cambridge.**

**Pesquisa de Thomson - Descoberta do Elétron - 1897,
Primeiro Espectrômetro de Massa, em suas medidas dos
efeitos de campos elétrico e magnético em íons gerados por
gases residuais em tubos de raios catódicos.**

**Thomson determinou a razão carga/massa para o elétron
pela análise das deflexões dos raios catódicos.**

Recebeu o Prêmio Nobel, em 1906

Espectrômetros de Massa são Ferramentas Importantes

Datação de amostras geológicas.

Processos usados nas indústrias química, farmacêutica e de petróleo.

Análises de superfícies de materiais.

Estudo de macromoléculas DNA e Vírus..

Técnicas Atuais Usadas para Ionizar Amostras:

- **Ionização por Elétrons - EI,**
- **Desorção Espontânea - SD,**
- **Electrospray Ionização – ESI**
- **Ionização e Desorção por Laser - LDI**
- **MALDI.**

Ionização por Elétrons - EI

- EI, inicialmente conhecida por impacto de elétrons, método de ionização pelo qual elétrons energéticos interagem com átomos e moléculas para produzir íons.
- Método é usado com moléculas orgânicas devido à eficiência de ionização para as energias típicas de feixes de elétrons produzidos em laboratórios de pesquisa.
- A amostra é aquecida para ser vaporizada. Na fase gasosa o composto passa por uma região de ionização, onde interage com um feixe de elétrons de energia homogênea (70 eV).
- Ocorre ejeção de elétrons e algum grau de fragmentação.

Desorção Espontânea - SD

- Na Desorção Espontânea, a ionização é obtida por campos eletrostáticos sem o uso de um feixe de elétrons.

Electrospray Ionização – ESI

- Este tipo de ionização gera íons diretamente de uma solução (aquosa ou aquosa + solvente orgânico) criando um spray fino de gotas carregadas na presença de um campo elétrico (3.5 kV).

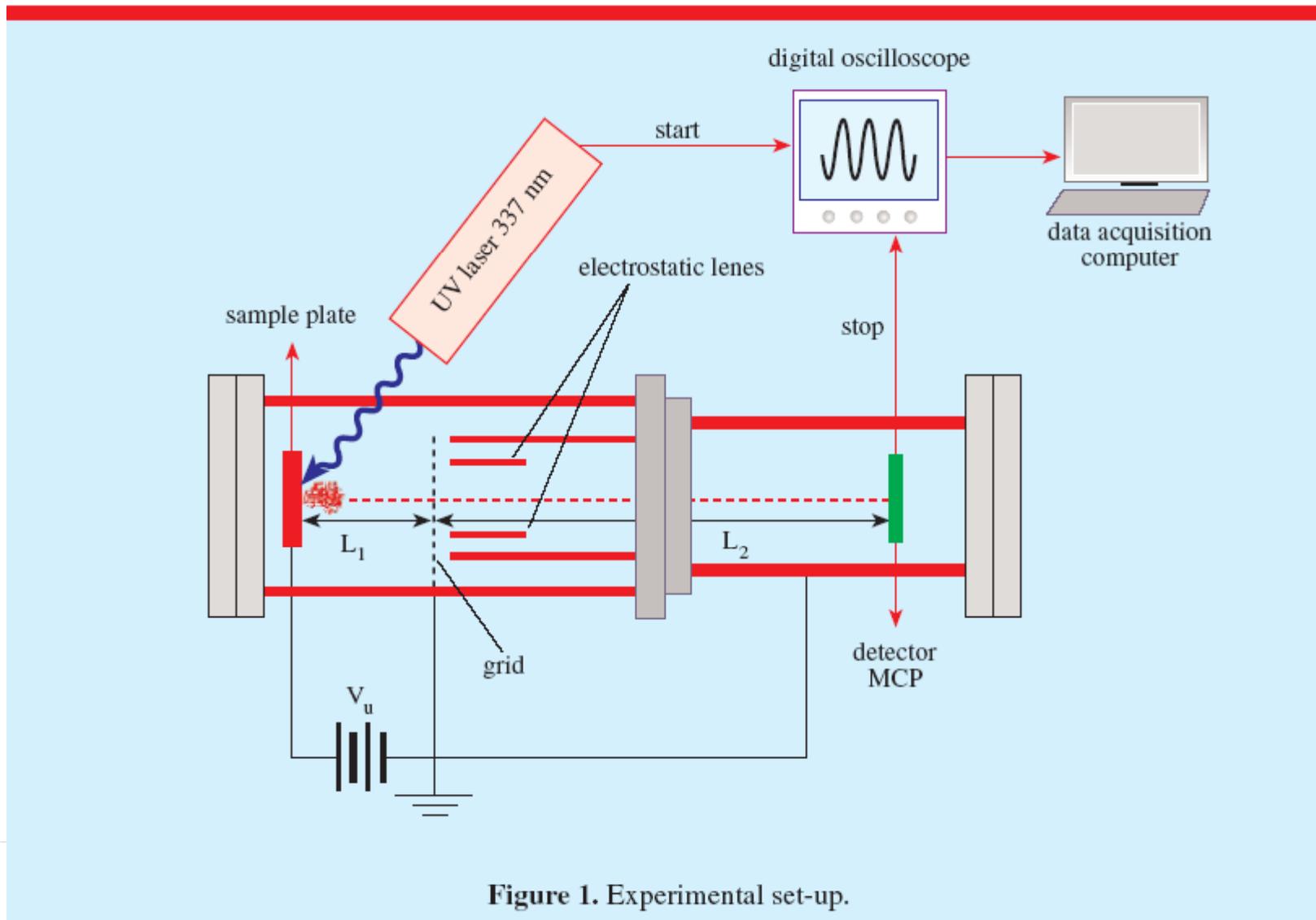
Ionização e Desorção por Laser – LDI e MALDI.

- Prêmio Nobel de Química de 2002 :John Bennett Fenn - ESI e Koichi Tanaka - Leve Desorção por Laser – SLD. Atualmente conhecida por MALDI “matrix assisted laser desorption-ionization “

Espectrômetro de Massa MALDI – TOF

- Produção de Íons - laser pulsado é focalizado sobre a amostra. Polímeros ou Biomoléculas - uso de uma matriz misturada com a substância.
- Laser - interage com a substância a ser analisada, produzindo íons na fase gasosa – Desorção Iônica.

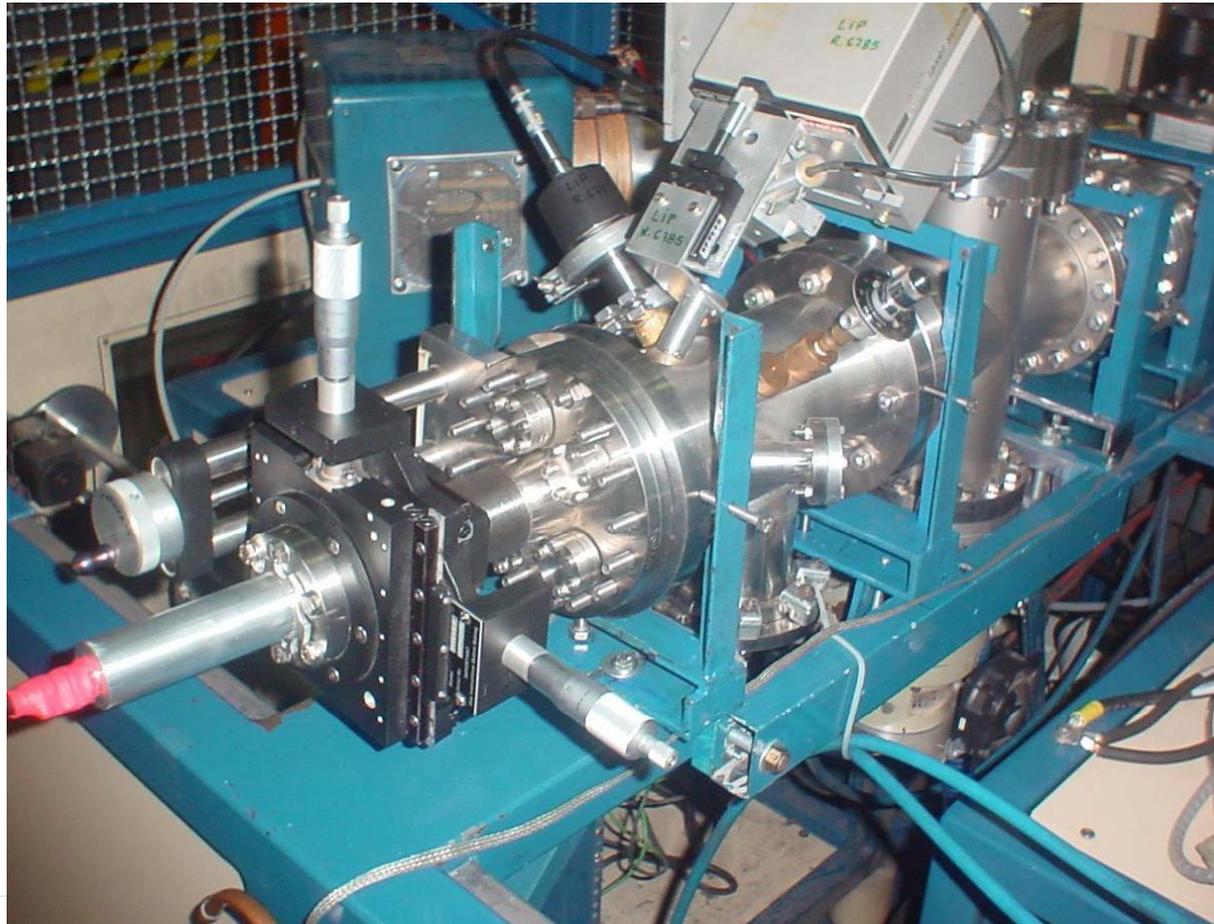
Dispositivo Experimental



Espectrômetro de Massa MALDI – TOF

- Íons acelerados por um campo elétrico (10 kV.cm^{-1}).
- Colidem com um detector.
- O detector monitora a corrente de íons e a amplifica.
- O sinal é transmitido para o sistema de aquisição de dados; é gravado.
- Neste sistema o sinal é convertido em um espectro de tempo de vôo.
- Espectros são analisados por tempo de vôo.

Câmera de MALDI e LASER



Análise por Tempo de Vôo

Equações básicas para o cálculo do TOF

Determinação da massa do íon pelo valor do TOF

Um fragmento produzido por Laser Desorção - Ionização.

Energia Cinética - $E = \frac{1}{2} mv^2$.

Velocidade inicial - $v = \sqrt{2E/m}$

m é a massa do fragmento e a energia da ordem de 10 eV.
Energia bem superior a energia térmica na temperatura ambiente.

$k_b T \sim 1/40$ eV, k_b Constante de Boltzmann

Análise por Tempo de Vôo

Consideremos um íon se movendo na região L_1 , entre a amostra e a grade sob influência de um campo elétrico.

O íon tem carga Q e é acelerado pelo campo que consideramos uniforme por simplicidade. O aumento da energia cinética na região L_1 do espectrômetro é:

$$1/2(mu^2 - mv^2) = Q.V_0$$

V_0 (10 kV) é a diferença de potencial através de L_1 ,

u velocidade final, v velocidade inicial

Como os íons desorvidos tem energia da ordem de 10 eV, pode-se desprezar v

Análise por Tempo de Vôo

Sendo a uma aceleração constante através de L_1

O TOF correspondente t_1 é obtido por:

$$t_1 = \sqrt{2L_1 / a}$$

Na região considerada há um campo elétrico constante.
Seu módulo é : V_0 / L_1 .

A força elétrica é: $F = Q \cdot V_0 / L_1$

Pela segunda Lei de Newton: $F = m \cdot a$.

Portanto: $a = Q \cdot V_0 / m \cdot L_1$

Análise por Tempo de Vôo

Obtemos a expressão para o TOF na primeira seção de seu percurso.

$$t_1 = L_1 \sqrt{2m / Q.V_0}$$

Ao longo do comprimento L_2 , entre a grade e o detector o campo elétrico é nulo, e o movimento dos íons é uniforme.

Na segunda seção de seu percurso o TOF t_2 é:

$$t_2 = L_2 / u$$

u é a velocidade final na primeira seção do espectrômetro:

$$u = a.t_1.$$

Análise por Tempo de Vôo

Sendo : $a = Q.V_0 / m.L1$

$$u = \sqrt{2Q.V_0 / m}$$

$$t_2 = L_2 \cdot \sqrt{m / 2Q.V_0}$$

O tempo total $t = \text{TOF}$, ao longo de todo o espectrômetro é a soma de $t_1 + t_2$:

$$t = \left\{ 1 / \sqrt{Q.V_0} \cdot (L_1 \cdot \sqrt{2} + L_2 / \sqrt{2}) \right\} \cdot \sqrt{m} = A \cdot \sqrt{m}$$

onde A é uma constante

t é uma função linear da massa

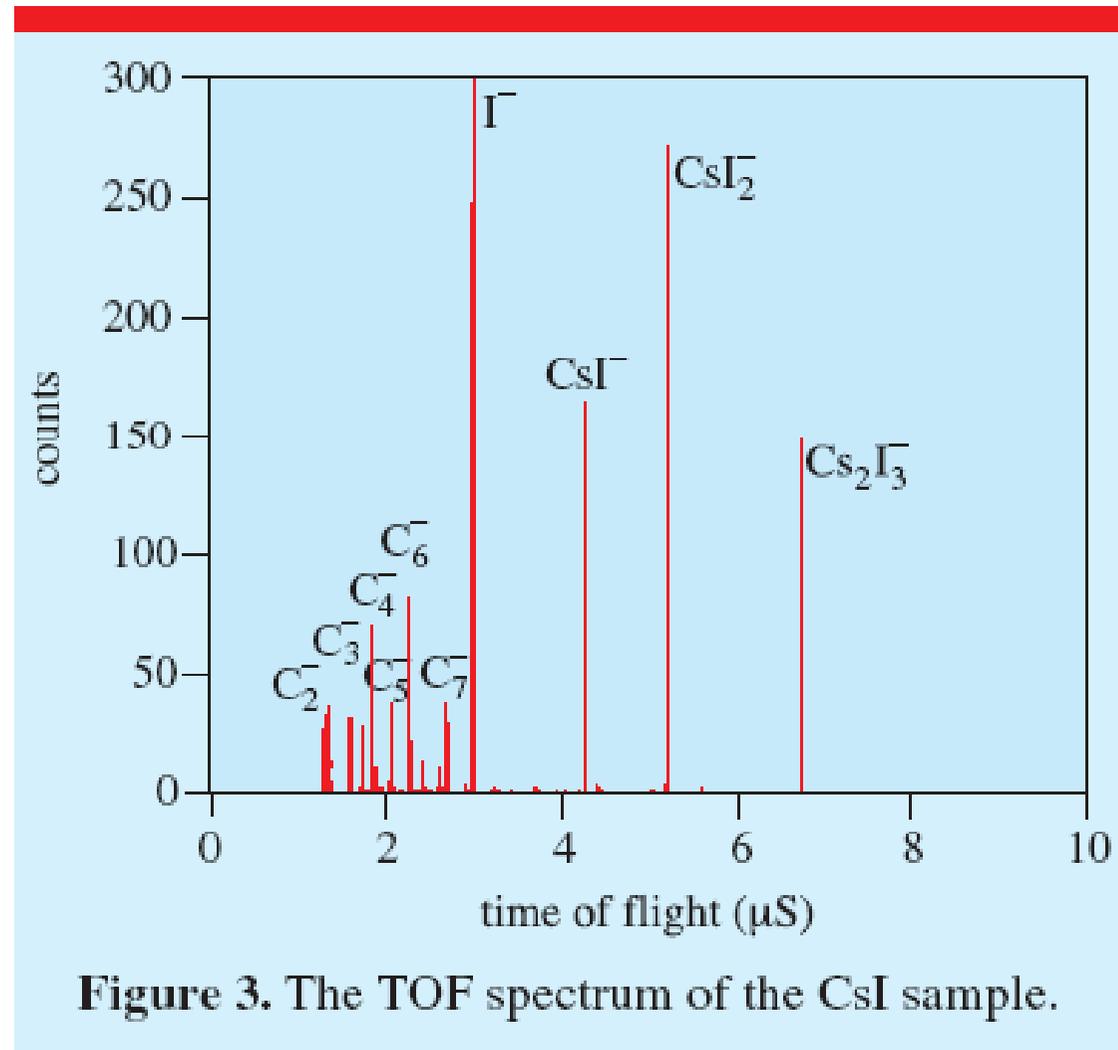
Análise por Tempo de Vôo

Nas equações por simplicidade usamos V_0 como um valor Positivo.

Entretanto nos experimentos, a placa onde se encontra a amostra, foi submetida a uma diferença de potencial negativa, só íons negativos foram acelerados no aparelho.

Portanto só íons negativos foram detectados pelo detector MCP.

RESULTADOS EXPERIMENTAIS



MASSA x TOF

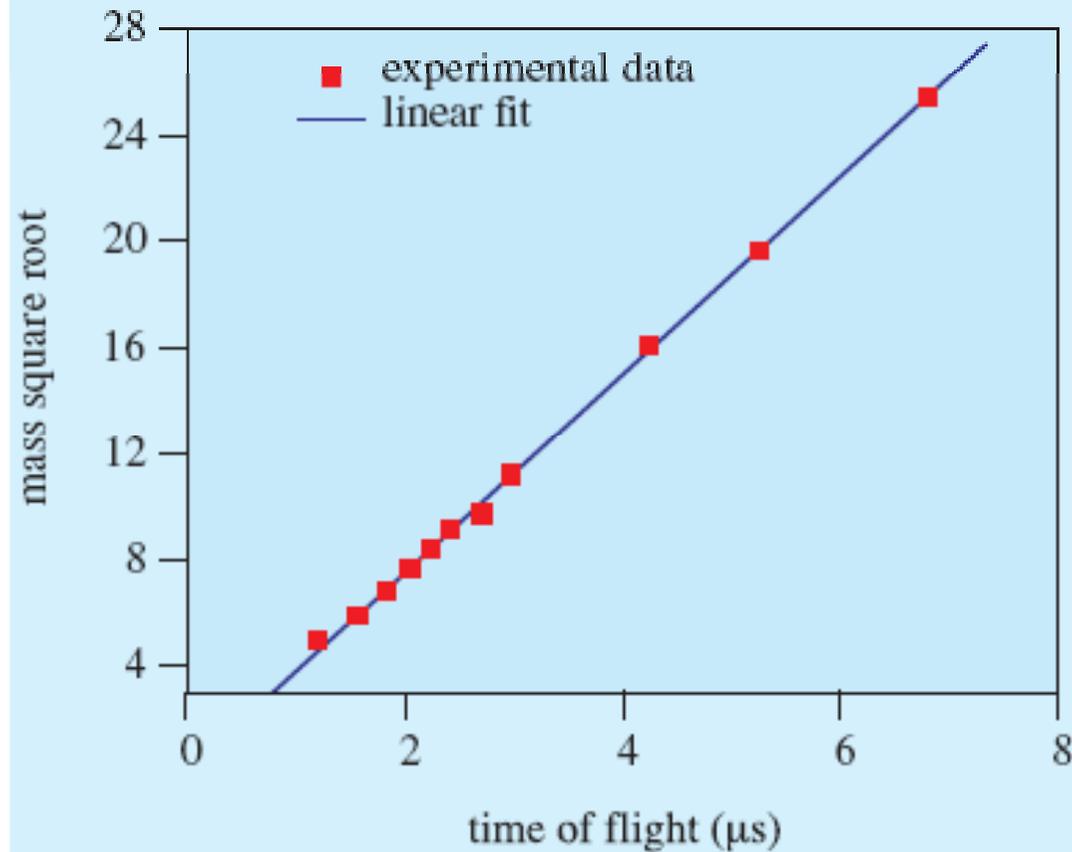


Figure 4. Using equation (12) and the linear fit above we may determine the masses of the ions if we know the experimental TOF obtained.

Considerações Finais

O ajuste linear entre TOF e a raiz quadrada da massa confirma o comportamento esperado.

Os íons de carbono estavam presente na câmera oriundos de experimentos anteriores.

O propósito de ensinar um tópico de física contemporânea, como espectroscopia de massa, pode ser valioso para alunos e professores do ensino médio.

Alunos do Curso de Licenciatura que fazem iniciação científica no IF – USP participaram dos experimentos.