

2

Breve Revisão de Espectrometria de Massa e da Técnica PDMS

Em 1907, J.J. Thomson construiu o primeiro espectroscópio de massa, no qual se obtinha imagens com forma parabólica. O instrumento foi usado na realização do seu trabalho sobre a análise de raios positivos [6]. Este pesquisador foi agraciado com o Prêmio Nobel em física em 1906 por ter descoberto o elétron em 1898. Um dos seus alunos, F.W. Aston, utilizou a nova tecnologia de espectrometria de massa na descoberta de que muitos elementos são encontrados naturalmente como isótopos estáveis [7], por esse trabalho ele também ganhou o Prêmio Nobel em química em 1922. A aplicação dessa nova técnica em petroquímica [8] revelou, através da análise de lubrificantes e outros fluidos associados com os sistemas de vácuo que os sinais de ruído de fundo em espectros de massa estariam relacionados a hidrocarbonetos e outras moléculas orgânicas. Uma breve revisão da história da espectrometria de massa está referenciada em [9].

Atualmente, a espectrometria de massa (MS – Mass Spectrometry) [10] é uma técnica microanalítica utilizada para obter informação do peso molecular e de características estruturais da amostra. A espectrometria de massa é uma das mais importantes ferramentas analíticas disponíveis aos cientistas, já que é capaz de fornecer informação sobre: i) a composição elementar de amostras; ii) a estrutura molecular; iii) a composição qualitativa e quantitativa de misturas complexas; iv) a estrutura e a composição de superfícies sólidas e as proporções isotópicas de átomos em amostras [11].

Na espectrometria de massa, alguma forma de energia é transferida à amostra para causar a sua ionização. O requisito básico para uma análise por espectrometria de massa é a formação de íons livres em fase gasosa. O alcance e a utilidade do método de espectrometria de massa é ditado pelo processo de ionização. A aparência do espectro de massa de uma espécie molecular é altamente dependente do método de ionização usado. Os agentes ionizantes

empregados em espectrometria de massa podem ser distribuídos em duas categorias: as que requerem a amostra em fase gasosa e os agentes que provocam dessorção em amostras sólidas ou líquidas [11]. A vantagem dos últimos é que são aplicáveis a amostras não voláteis e termicamente instáveis. Este é o caso da técnica de espectrometria de massa com dessorção de plasma (Plasma Desorption Mass Spectrometry - PDMS).

2.1

Espectrometria de Massa

Um resumo do processo integral de análise pela espectrometria de massa clássica, culminando num espectro de massa típico freqüentemente encontrado na literatura é mostrado na figura 2.1, onde M representa as moléculas de um composto puro na fase gasosa. Após um processo de ionização, M^+ se decompõe, criando íons de massas menores que, detectados, geram o espectro de massa.

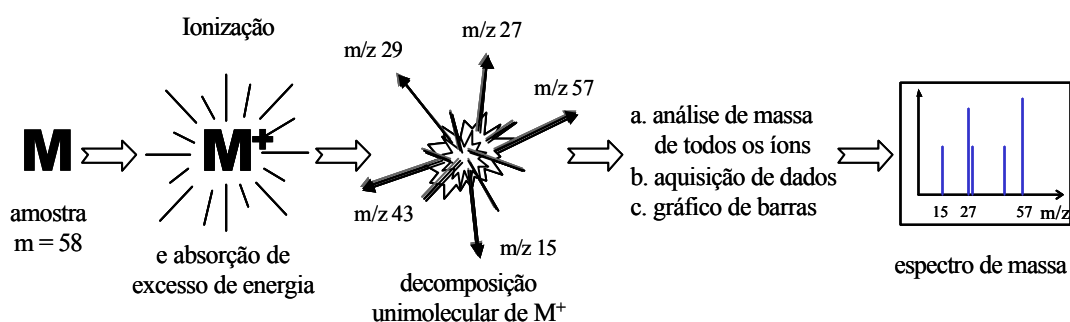


Fig. 2.1 Análise por espectrometria de massa

Para que o processo integral possa acontecer, é preciso que o instrumento contenha os componentes adequados. A figura 2.2 mostra um diagrama de blocos dos componentes principais de um espectrômetro de massa. Como podemos ver na figura, são três os componentes principais: uma fonte de íons, o analisador de massa e o detector. Na fonte de íons, os componentes de uma amostra são convertidos em íons, pela ação de um agente ionizante, os íons positivos ou negativos são imediatamente acelerados em direção ao analisador de massa. A função do analisador de massa é separar tais íons de acordo com a sua relação massa-carga (m/z). Os espectrômetros de massa podem ser classificados em várias

categorias dependendo da natureza do analisador de massa. Finalmente um detector recebe os íons que foram separados pelo analisador, transformando a corrente de íons em sinais elétricos que são processados, armazenados na memória de um computador e mostrados em uma tela.

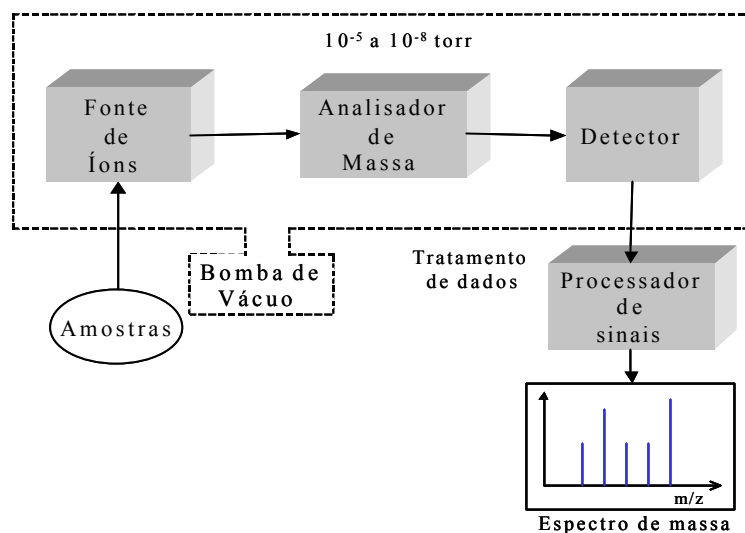


Fig. 2.2 Componentes básicos de um espectrômetro de massa

2.2

Analisador de Massa

Átomos e moléculas neutras devem ser ionizados para que possam ser analisados por espectrometria de massa. Os analisadores dependem em geral da aceleração dos íons, por isso os separam de acordo com a relação massa-carga (m/z), e não apenas em função de suas massas.

As três principais características de um analisador são: o limite de massa, a transmissão iônica e o poder de resolução em massa. O limite de massa significa o valor mais alto de massa que pode ser medido; é geralmente expresso em daltons (Da) para um íon de carga unitária, i.e, $z = 1$. A transmissão é a razão entre o número de íons que chegam ao detector e os íons produzidos na fonte. O poder de resolução é a capacidade de produzir dois sinais distintos para dois íons com uma diferença de massa pequena. [12,13]; pode ser quantificado por $R = m/\Delta m$ onde Δm é a menor diferença de massa capaz de ser resolvida, ou ainda, Δm é a largura de um pico à meia altura (FWHM – Full Width at Half Maximum)

Existem diversos dispositivos para a separação de íons com diferentes valores de massa-carga. O analisador deve permitir a passagem de um número de íons suficiente para fornecer uma corrente de íons facilmente mensurável. Neste trabalho será considerado apenas o analisador de massa do tipo tempo-de-vôo (time-of-flight, TOF).

2.2.1

Espectrometria por Tempo de Vôo (TOF-MS)

Os analisadores de massa por tempo de vôo foram descritos por Wiley e McLaren em 1955 [13,14]. Eles conseguiram reunir os requisitos de focalização espacial e de energia dos íons, tornando viável o primeiro instrumento comercial TOF-MS. [12] (Ver também [15,16]).

O princípio de operação do TOF-MS [17-20] envolve a medida do tempo que um íon leva para viajar da fonte de íons até o detector. Todos os íons recebem o mesmo acréscimo de energia cinética (e. g., 10 kV) durante uma aceleração rápida (na faixa de 0.1 a 1 μ s), mas como eles têm diferentes valores de m/q são progressivamente separados em grupos de acordo com a sua velocidade (e portanto segundo a quantidade m/q) a medida que atravessam a região livre de campo entre a fonte de íons e o detector. Os íons batem seqüencialmente no detector em ordem de valor crescente de m/q , produzindo pulsos elétricos. A seguir apresenta-se as equações básicas (axiais) para tempo de vôo (TOF), junto com um esquema (para PDMS) definindo as diferentes regiões e parâmetros utilizados (fig. 2.3).

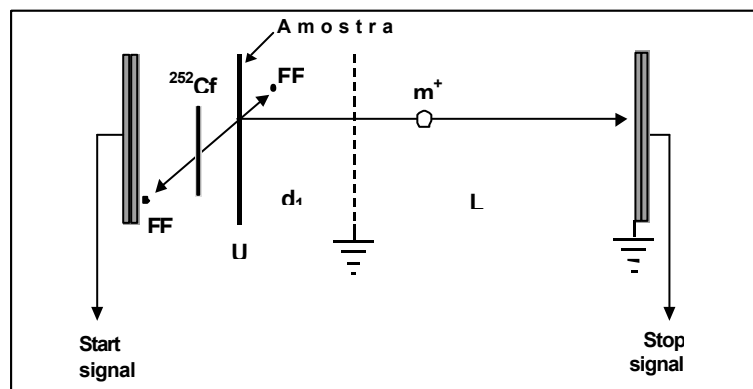


Fig. 2.3 Esquema de um espectrômetro TOF linear (^{252}Cf - PDMS)

- Força e aceleração

$$a = \frac{F}{m} = \frac{Eq}{m} \quad (1)$$

- Velocidade e tempo

$$v = \int a dt = \int \frac{qE}{m} dt \quad (2)$$

se $E = \text{constante}$,

$$v = v_0 + \frac{Eq}{m} t \quad (3)$$

onde v e v_0 são as velocidades final e inicial do íon.

O tempo necessário para o íon atravessar a região de aceleração é:

$$t_1 = \frac{v - v_0}{E} \left(\frac{m}{q} \right) \quad (4)$$

A energia potencial eletrostática determina o aumento de energia cinética do íon na região de aceleração:

$$qU = \frac{1}{2} m v^2$$

desprezando-se a velocidade inicial v_0 , a velocidade na região de vôo livre torna-se proporcional ao inverso da raiz quadrada da massa:

$$v = \sqrt{\frac{2qU}{m}} \quad (5)$$

- Tempo de voo total

$$TOF = t_1 + t_L \quad (6)$$

$$t_L = \frac{L}{v}$$

$$t_L = L \sqrt{\frac{m}{2qU}}$$

onde:

t_1 → tempo em que o íon é acelerado

t_L → tempo que o íon viaja a velocidade constante

O poder de resolução de um instrumento TOF é função do comprimento (L) do tubo de voo, da voltagem de aceleração e das distribuições iniciais de velocidades e espacial dos íons [16]. Na situação ideal, o pacote inicial de íons deveria ter uma largura infinitesimal e ser monoenergético, mas na prática, devido às várias velocidades de formação dos íons e variações nas energias térmicas dos mesmos, o pacote tem uma largura finita que impedirá que todos os íons com m/q diferentes sejam detectados seqüencialmente.

O poder de resolução experimental é determinado levando em conta todas as causas de alargamento dos picos de tempo (Δt). Para isso, são consideradas as dispersões das medidas de tempo de voo de íons de mesma massa. Várias são as causas destas dispersões, entre elas estão as incertezas sobre o instante de formação de um íon, a sua localização inicial na região de extração, a sua energia cinética inicial, os efeitos geométricos do espectrômetro, como a posição da grade de aceleração, e as flutuações do campo elétrico acelerador. Na Fig. 2.4 estão esquematizadas as situações na região de aceleração que contribuem para o alargamento dos picos de tempo de voo dos íons, de mesma razão m/q , desorvidos de uma superfície [16].

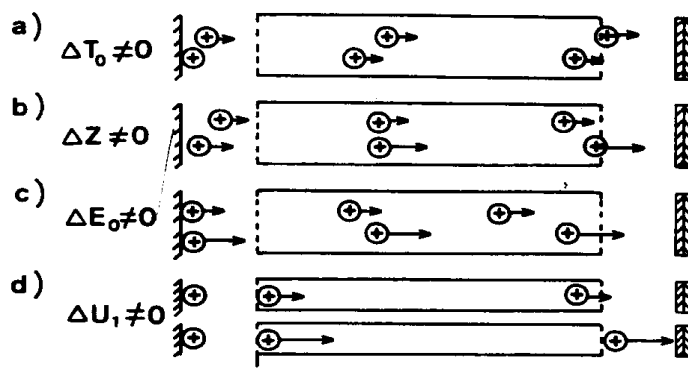


Fig. 2.4 Causas de perda de resolução em massa. Ref [16].

A fig. 2.5 resume as causas de perda de resolução em massa, indicando seu efeito na forma do pico. Não foi levada em consideração a deformação de picos devida aos múltiplos isótopos em espectros de baixa resolução.

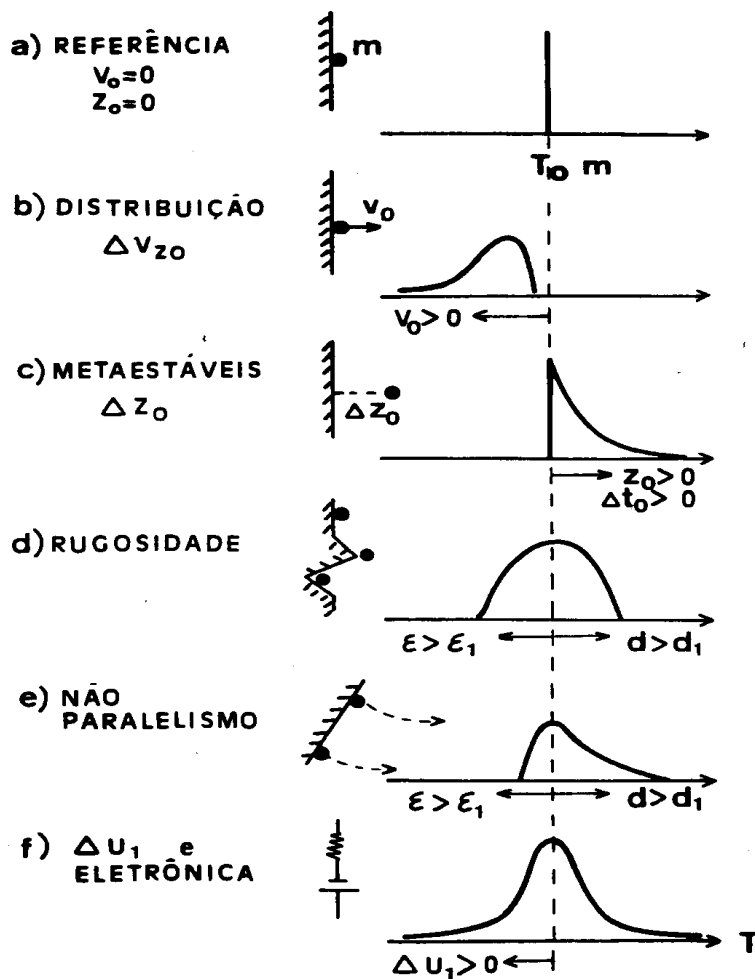


Fig. 2.5 Efeitos da emissão sobre a forma do pico. Ref. [16].

O poder de resolução é motivo de desenvolvimento freqüente em TOF-MS [21]. No momento, o poder de resolução máximo em instrumentos disponível comercialmente, com 2 metros de comprimento, na região de vôo livre, é superior a 10000; onde a largura do pico é medida em FWHM (Full Width at Half Maximum) [12].

Três fenômenos fundamentais são responsáveis pelo poder de resolução baixo:

- a) O alargamento nos tempos de vôo devido às diferenças nas energias cinéticas iniciais dos íons. Pode ser corrigido com técnicas de extração atrasada (DE – Delayed Extraction) ou espelhos eletrostáticos.
- b) O alargamento nos tempos de vôo devido às diferentes posições de onde os íons saem quando são emitidos da fonte, i.e., o alargamento espacial. Este efeito é desprezível no caso de amostras sólidas e se os efeitos da emissão coletiva (pluma) não são muito importantes.
- c) O que é chamado de “turn-around time” (emissão iônica em sentidos opostos, para alvos gasosos) que pode ser visto como a diferença de tempo de vôo entre dois íons de massas iguais saindo do mesmo plano na fonte e se movimentando com as mesmas velocidades iniciais mas em direções opostas.

2.2.2

Comparação do TOF com outras técnicas

Como já foi dito, os íons são separados no analisador de massa de acordo com a razão massa-carga. A separação pode ser conseguida aplicando campos magnético e/ou elétrico apropriados. Os íons são separados em função da sua energia, momento ou velocidade. Em um instrumento de setor magnético, a separação é baseada no momento e energia dos íons [22]. Em um instrumento TOF os íons são acelerados a uma energia dada e logo separados de acordo com a sua velocidade [23]. Os instrumentos de quadrupolo utilizam potenciais de corrente contínua e radiofrequência para separar diretamente os íons de acordo com a sua relação m/q [24]. Recentemente, o espectrômetro de Ressonância Ciclotrônica de Íons de Transformada de Fourier (FT - ICR) tornou-se uma

técnica de espectrometria de massa poderosa baseada no confinamento de íons [25, 26].

As vantagens e desvantagens de cada um dos analisadores de massa citados estão na tabela 1.1; estes dados foram transcritos da referência [27], e se referem a instrumentos padrão.

Tabela 2.1 Características de alguns analisadores de massa

Característica	Setor Magnét.	TOF	Quad.	FT-ICR
* Limite de Massa	Bom	Excelente	Regular	Bom
* Poder de Resolução	Bom	Regular	Regular	Excelente
* Exatidão em massa	Boa	Má	Má	Boa
* Sensibilidade	Boa	Excelente	Boa	Boa
* Velocidade de Análise	Boa	Excelente	Boa	Boa
* Faixa dinâmica	Excelente	Regular	Bom	Regular
* Potencial para MS/MS	Excelente	Regular	Excelente	Excelente
* Facilidade de Operação	Regular	Boa	Boa	Regular

Fonte: ref. [27]

2.3

Técnicas de Ionização

Como mencionado no início do capítulo, uma das três unidades básicas de um espectrômetro de massa é a fonte de íons. Na tabela 1.2 apresenta-se um resumo geral das técnicas de ionização utilizada em espectrometria de massa molecular juntamente com algumas de suas características. Esta tabela mostra que estas técnicas subdividem-se em dois grupos segundo o estado da amostra: no primeiro caso a amostra já se encontra em fase gasosa e no segundo produz-se dessorção iônica a partir da fase condensada (sólida ou líquida) da amostra.

Uma vantagem das fontes por dessorção, é que são aplicáveis a amostras não voláteis e termicamente instáveis.

Tabela 2.2 Técnicas de Ionização para Espectrometria de Massa Molecular

Tipo Básico	Nome	Agente Ionizante
Fase gasosa	- Impacto de elétrons (EI) - Ionização química (CI) - Ionização por campo elétrico (FI) - Luz síncrotron	Elétrons energéticos Íons de um gás reagente Eletrodo em potencial elétrico alto Fótons
Dessorção	- Dessorção por campo elétrico (FD)	Eletrodo em potencial elétrico alto
	- Ionização por Electrospray (ESI)	Campo elétrico intenso
	- Ionização/dessorção por laser, assistido por uma matriz (MALDI)	Feixe de laser (UV)
	- Dessorção de plasma (PDMS)	Fragmentos de fissão do ^{252}Cf (MeV)
	- Bombardeamento por átomos rápidos (FAB)	Feixe de átomos energéticos (≈ 5 KeV)
	- Emissão de íons secundários (SIMS)	Feixe de íons energéticos (5-15 KeV)
	- Ionização térmica [thermospray] (TS)	Temperatura alta
	- Impacto de íons pesados (HIMS)	Feixe de íons de aceleradores (MeV)

Fonte: ref. [11,16].

2.3.1

A Técnica PDMS

Em 1973 Ronald Macfarlane e colaboradores, no Laboratório Ciclotron da Universidade Texas A&M, usaram fragmentos de fissão energéticos de uma fonte radiativa do isótopo 252 de califórnio para bombardear uma amostra de acetato de sódio, e produziram um espectro de massa de tempo de voo [28,29]. Eles consideraram, este fato como um evento histórico, e criaram a técnica analítica ^{252}Cf – PDMS, em que os fragmentos de fissão do ^{252}Cf são usados para produzir íons moleculares de compostos difíceis de serem analisados pelas outras técnicas de ionização (i.e., aqueles não voláteis e termicamente instáveis) [30,31]. Chamaram este método de Plasma Desorption Mass Spectrometry porque se

acreditava que os fragmentos de fissão do ^{252}Cf produzissem local e instantaneamente um plasma na amostra.

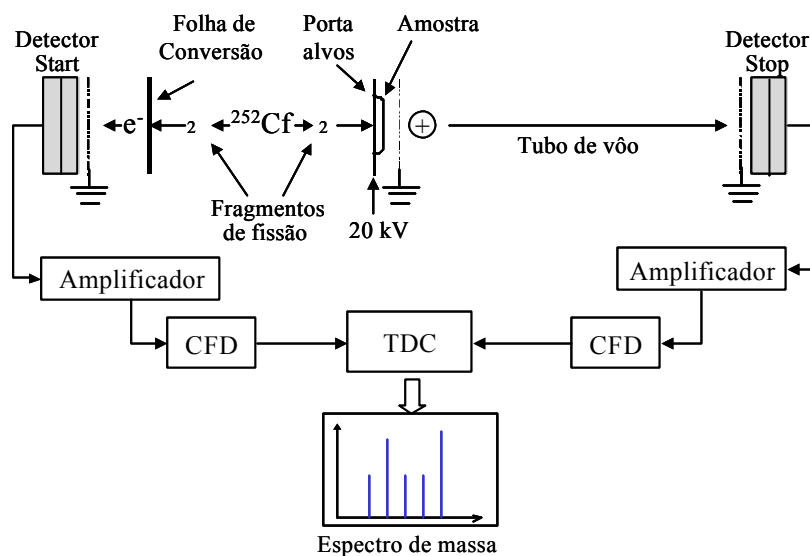


Fig 2.6: Diagrama esquemático de um espectrômetro para PDMS

Os componentes básicos de um instrumento ^{252}Cf -PDMS são apresentados na Fig. 2.6. A fonte ^{252}Cf , de 10 a 30 μCi , produz pares de fragmentos de fissão (FF), emitidos em direções opostas. Um dos dois fragmentos de cada par é detectado diretamente ou através de elétrons secundários emitidos por uma folha que ele atravessa. O sinal elétrico é amplificado pelo sistema de detecção "start". O segundo fragmento de fissão incide sobre a amostra, praticamente no mesmo instante que o primeiro sobre o detector. Os íons desorvidos da amostra são acelerados a energias de 10 a 20 keV, enviados ao tubo de tempo-de-vôo, no fim do qual são detectados, produzindo os sinais "stop". Um cronômetro do tipo TDC (time to digital converter) é usado para determinar o tempo de vôo, definido como o intervalo de tempo entre os sinais "start" e "stop". O espectro de massa é produzido por registro e acumulação dos resultados de tempo de muitos ciclos semelhantes. Para uma fonte de 10- μCi haverá de 1200 a 1500 desses ciclos por segundo, dependendo da geometria do instrumento [32]. A análise por impacto de fragmentos de fissão pode ser feita por dois modos: por reflexão se o alvo for grosso (o FF incide na face a ser analisada) ou por transmissão se o alvo for fino (o FF atravessa a amostra).

A fonte de ^{252}Cf é o cerne da técnica ^{252}Cf -PDMS. Ela é uma fonte de energia pulsante, portátil e compacta, sanduichada entre duas folhas, uma de níquel e a outra de tântalo. O nuclídeo ^{252}Cf tem uma meia vida de 2,65 anos, decaindo espontaneamente. A sua principal emissão é de partículas alfa (97%), porém para a técnica PDMS é de interesse apenas a fração do seu decaimento por fissão (3%). Neste último caso, o núcleo do ^{252}Cf se fissiona simultaneamente em dois fragmentos assimétricos de alto estado de carga, sendo que cada fragmento de um par é sempre emitido em direção (quase) oposta à do outro. Um decaimento por fissão típico corresponde à emissão simultânea de ^{106}Tc e ^{142}Ba com energias de 104 e 79 MeV, respectivamente [31]. Além disso, o ^{252}Cf é um emissor de neutrons: uma fonte de $10\mu\text{Ci}$ de atividade tem um fluxo de aproximadamente 10^6 nêutrons/s [32]; em média, são emitidos 3,86 neutrons por evento de fissão [16].

2.4

Preparação de Amostras

A preparação de amostras é uma etapa crítica em todos os tipos de espectrometria de massa de íons secundários. Em PDMS, as moléculas da amostra têm que estar distribuídas homogêneas na forma de um filme fino e depositadas sobre uma superfície condutora plana. Para a obtenção de espectros TOF de boa qualidade é desejável que o depósito seja o mais regular possível. O procedimento consiste em dissolver a amostra, depositar uma pequena quantidade da solução sobre um suporte condutor e secá-la. Algumas técnicas de obtenção de filmes são descritas a seguir, a escolha de qual utilizar depende da natureza da amostra e do propósito da análise.

2.4.1

Electrospray

A deposição de amostras por eletrospray forma uma camada homogênea de microcristais de igual tamanho. O método foi proposto para alcançar uma rápida evaporação e para minimizar efetivamente os efeitos de segregação da amostra. Nesta técnica, uma pequena quantidade de mistura amostra-solvente (de

fácil volatilização) é percolada num capilar (de aço inoxidável ou vidro) no qual se introduz um eletrodo. A deposição acontece aplicando alta tensão entre o eletrodo e o porta-amostras que é um suporte metálico. O alto campo elétrico criado na ponta do capilar causa a emissão de pequenas gotas carregadas. O solvente nessas gotas se evapora durante o "spray" formando uma camada seca de pequenas partículas ($\cong 1 \mu\text{m}$ de diâmetro) sobre o suporte metálico.

2.4.2

Deposição por "Spin" (Spin-casting)

A deposição por rotação é bem conhecida em tratamento de semicondutores, onde ela é utilizada para aplicar dopantes ou polímeros sobre as superfícies dos semicondutores. O aparelho empregado é chamado spinner. Uma gota da solução da amostra é pingada sobre um suporte enquanto ele gira em alta velocidade. O solvente deve ter alta volatilidade para evaporar durante o processo de rotação deixando um filme relativamente uniforme sobre o suporte. A espessura do filme é controlada regulando a velocidade de rotação e a concentração da solução.

2.4.3

Evaporação em Vácuo

Os experimentos do presente trabalho foram realizados utilizando amostras obtidas por este método. A evaporação em vácuo é indicada para preparar filmes de compostos estáveis termicamente. Amostras de sais, como haletos alcalinos, e aminoácidos podem ser evaporadas diretamente sobre um filme fino de alumínio, carbono, ou mylar aluminizado, para dessorção por transmissão. O composto a ser evaporado é colocado em um cadinho dentro de uma câmara de vácuo; acima do cadinho é posto o substrato sobre o qual se deseja depositar o filme. O processo de produção de filmes por evaporação consiste no ciclo completo de evaporação, trânsito e condensação do material sobre o substrato. Duas vantagens dessa técnica são a uniformidade e a não introdução de solventes.