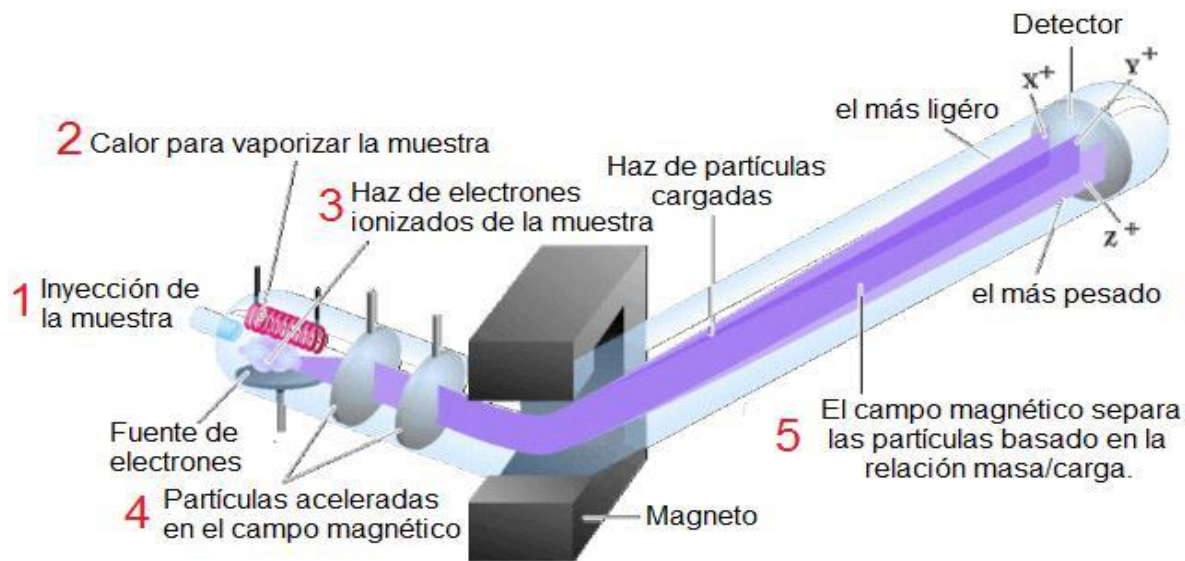


Espectrómetro de masas

Logro de Aprendizaje: Identificar las partes de un Espectrómetro de Masa y su funcionamiento para las detecciones de los analitos.

Indicador de Logros. Identifica las partes de un Espectrómetro de Masa y su funcionamiento para las detecciones de los analitos, conceptualizándolo.

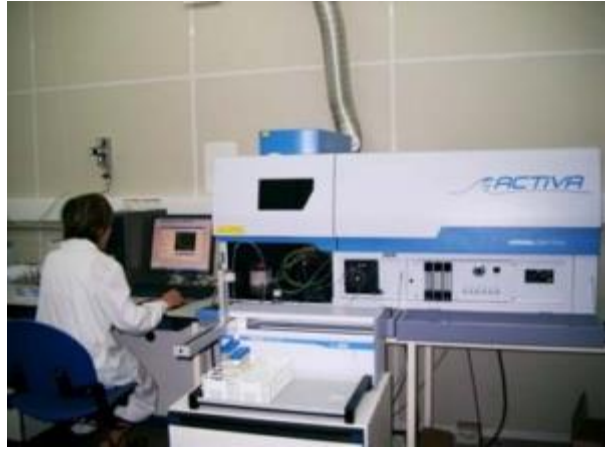
De Wikipedia, la enciclopedia libre para usted Juventud amante del conocimiento en Salud Ocupacional.



La **espectrometría de masas** es una técnica de análisis que permite determinar la distribución de las moléculas de una sustancia en función de su masa. El **espectrómetro de masas** es un dispositivo que permite analizar con gran precisión la composición de diferentes elementos químicos e isótopos atómicos, separando los núcleos atómicos en función de su relación carga-masa (z/m). Puede utilizarse para identificar los diferentes elementos químicos que forman un compuesto, o para determinar el contenido isotópico de diferentes elementos en un mismo compuesto. Con frecuencia se encuentra como detector de un cromatógrafo de gases, en una técnica híbrida conocida por sus iniciales en inglés, GC-MS.

El espectrómetro de masas mide razones carga/masa de iones, calentando un haz de material del compuesto a analizar hasta vaporizarlo e ionizar los diferentes átomos. El haz de iones produce un patrón específico en el detector, que permite analizar el compuesto. En la industria es altamente utilizada en el análisis elemental de semiconductores, biosensores, cadenas poliméricas complejas, fármacos, productos de síntesis química, análisis forense, contaminación medioambiental, perfumes y todo tipo de analitos que sean susceptibles de pasar a fase vapor e ionizarse sin descomponerse.

Historia y Actualidad.



Réplica de uno de los primeros espectrómetros de masas

En 1886, Eugen Goldstein observó rayos de descarga en gases a baja presión que viajaban lejos del ánodo y a través de canales en un cátodo perforado, opuestos a la dirección de los rayos catódicos cargados negativamente (que viajan desde el cátodo al ánodo). Goldstein llamó a estos rayos de ánodo con carga positiva *Kanalstrahlen* (rayos canales). Wilhelm Wien descubrió que fuertes campos eléctricos o magnéticos desviaban esos rayos canales, y en 1899 construyó un dispositivo con campos eléctricos y magnéticos paralelos que separaba los rayos positivos en función de su relación carga-masa (Q/m). Wien descubrió que la relación de carga a masa dependía de la naturaleza del gas en el tubo de descarga. El científico inglés J. J. Thomson, que estaba interesado en medir la relación masa-carga del electrón, mejoró más tarde el trabajo de Wien reduciendo la presión para crear el primer instrumento similar a un espectrómetro de masas.

Algunas de las técnicas modernas de espectrometría de masas fueron ideadas por Arthur Jeffrey Dempster y F. W. Aston en 1918 y 1919, respectivamente. En 1989, se otorgó la mitad del Premio Nobel de Física a Hans Dehmelt y Wolfgang Paul por el desarrollo de la técnica de trampa de iones en los años 1950 y 1960. En 2002, se otorgó el Premio Nobel de Química a John Bennett Fenn por el desarrollo de la ionización por electrospray (*electrospray ionization*, ESI), y a Koichi Tanaka por el desarrollo de la desorción láser suave (*soft laser desorption*, SLD) y su aplicación a la ionización de macromoléculas biológicas, especialmente proteínas.¹

Fundamentos de la espectrometría de masas de iones secundarios (SIMS)

La técnica de **detección de iones** se basa en el fenómeno conocido como **desbastado** (*sputtering*, en inglés) de partículas centradas en un blanco, que son bombardeadas mediante iones, átomos o moléculas. Dependiendo del intervalo de energía de la partícula primaria, ocurren colisiones elásticas e inelásticas:

- en el intervalo de los keV, las interacciones dominantes son las *elásticas*;
- las colisiones *inelásticas* aumentan según aumenta la energía. Estas son más comunes en el intervalo de energía de los MeV.

El proceso de dispersión produce iones secundarios en el rango de las energías cinéticas traslacionales. Las distribuciones de energía son distintas según se trate de iones atómicos o moleculares. La eficiencia de ionización del SIMS se define como la fracción de los átomos esparcidos que se ionizan. La eficiencia varía con respecto al elemento de análisis en varios órdenes de magnitud. Las influencias más obvias son el potencial de ionización y la afinidad electrónica de los iones negativos.

Conceptos clave

- La **resolución** ($m/\Delta m$) es la capacidad de separar y medir masas de iones de masa molecular similar.
- **Masa monoisotópica y masa media:**
 - La masa monoisotópica es la suma de las masas monoisotópicas de cada elemento del analito.
 - La masa media es la suma de la media química de las masas de sus componentes considerando su abundancia.
- La precisión de masa es un porcentaje de la masa medida y se mide tanto en porcentaje como en partes por millón.

Límites de detección

En general, a mayor velocidad de erosión, mejor sensibilidad, por lo que, a corriente alta, el haz primario de iones de alta energía es el ideal. Pero, desafortunadamente, con la energía no solo aumenta la eficiencia del “sputtering”, sino también la profundidad de penetración y el volumen de cascada (daño inducido, perturbación). Es por eso que SIMS es una técnica de análisis destructiva. Podemos comprender la distinción entre condiciones dinámicas y estáticas analizando el tiempo de vida (t) en la primera capa atómica encontrada en superficie:

- t = tiempo de vida de la monocapa.
- A = área de superficie pulverizada [cm^2].
- y = parte dispersada.
- I_p = flujo primario de partículas [cm^{-2}].

Asistencia de iones positivos o negativos

La asistencia del oxígeno (O_2^+) ocurre como resultado de los enlaces metal-oxígeno en una zona enriquecida con oxígeno. Cuando estos enlaces se rompen durante la emisión de iones, el oxígeno se carga negativamente debido a su alta afinidad electrónica, favorece la

captura, y su alto potencial de ionización inhibe las partículas positivas (iones positivos). El metal es aislado entonces de cargas positivas. Además, el bombardeo con oxígeno incrementa la concentración de oxígeno en la superficie.

Por otra parte, el bombardeo con cesio (Cs^+) favorece los iones negativos de la muestra. Este fenómeno se pueden explicar por funciones trabajo que son reducidas por la implantación de cesio en la superficie de la muestra. Más electrones secundarios son excitados sobre la superficie de la barrera de potencial. Incrementar la disponibilidad de electrones lleva a la formación de iones negativos.

Funcionamiento



Detector

En términos generales, las moléculas tienen masas diversas, hecho que un espectrómetro de masas utiliza para determinar qué moléculas están presentes en una muestra. Por ejemplo, se vaporiza sal de mesa (NaCl) y se analizan los iones en la primera parte del espectrómetro de masa. Esto produce iones del sodio e iones del cloro que tienen pesos moleculares específicos. Estos iones también tienen una carga, que significa que debido a ella tendrán movimiento bajo influencia de un campo eléctrico determinado.

Estos iones se envían a un compartimiento de aceleración y se pasan a través de una lámina metálica. Se aplica un campo magnético a un lado del compartimiento que atrae a cada uno de los iones con la misma fuerza (suponiendo carga idéntica), y se los desvía sobre un detector. Naturalmente, los iones más ligeros se desviarán más que los iones pesados porque la fuerza aplicada a cada ion es igual pero los iones ligeros tienen menos masa. El detector mide exactamente cuán lejos se ha desviado cada ion, y a partir de ese dato se calcula el "cociente masa por unidad de carga". Con esta información es posible determinar con un alto nivel de certeza cuál es la composición química de la muestra original.

Hay muchos tipos de espectrómetros de masas que no solamente analizan los iones, sino que también producen diversos tipos de iones. Sin embargo, todos utilizan campos eléctricos y magnéticos para cambiar la trayectoria iónica de determinada manera.

Componentes

Un espectrómetro de masas tiene tres componentes fundamentales: la fuente de ionización, el analizador de masa y el detector.

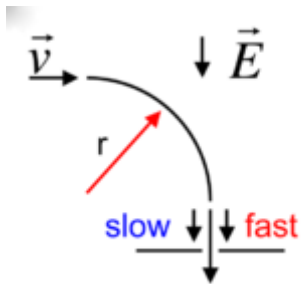
Fuente de ionización

La **fente de iones** es el elemento del espectrómetro que ioniza el material por analizar (el analito). Luego los campos magnéticos o eléctricos transportan los iones al analizador total.

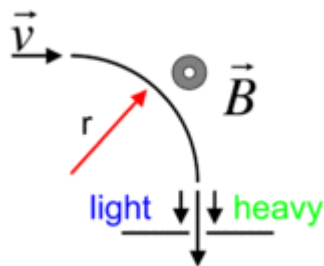
Las técnicas de ionización han sido fundamentales para determinar qué tipos de muestras se pueden analizar por espectrometría de masas. La ionización del electrón y la ionización molecular se utilizan para los gases y los vapores.

Dos técnicas, usadas a menudo con líquidos y muestras biológicas sólidas, incluyen la **ionización por electrospray** (debido a John Fenn) y la **desorción/ionización por láser asistida por una matriz** (MALDI, debido a M. Karas y a F. Hillenkamp). Las fuentes de plasma acoplado inductivamente se utilizan, sobre todo, para el análisis de metales en una amplia gama de muestras. Otras técnicas incluyen la ionización mediante bombardeo de átomos rápidos (FAB, por sus siglas en inglés), el termospray, la ionización química por presión atmosférica (APCI), la espectrometría de masas de iones secundarios, etc.

Analizador de masa



Parte eléctrica.



Parte magnética.

El analizador de masa es la pieza más flexible del espectrómetro de masa. Utiliza un campo eléctrico o magnético para afectar la trayectoria o la velocidad de las partículas cargadas de una cierta manera. La fuerza ejercida por los campos eléctricos y magnéticos es definida por la fuerza de Lorentz:

donde:

- es el vector campo eléctrico,
- es el vector campo magnético,
- es la carga de la partícula,
- es el vector velocidad y
- simboliza el producto vectorial.

Todos los analizadores totales utilizan las fuerzas de Lorentz de una manera u otra en la determinación de masa-carga, estáticamente o dinámicamente. Además de los tipos originales del área magnética, otros tipos de analizadores están actualmente en un uso más común, incluyendo **tiempo-de-vuelo**, la trampa de iones con cuadrupolo, cuadrupolo y Fourier transformada analizadores de la masa de la resonancia del ciclotrón del ion. Además de éstos hay muchos más analizadores totales experimentales y combinaciones exóticas de analizadores.

Según lo mostrado arriba, los instrumentos del área cambian la dirección de los iones que están volando a través del analizador total. Los iones, a causa del campo magnético o el campo eléctrico, ven desviadas sus trayectorias en función de su masa y su carga, de manera que cuanto más se desvíen, más ligeros serán. Así, el analizador dirige las partículas al detector, variando un campo eléctrico o magnético que se basa en el cociente masa/carga (m/z).

Actualmente existen diferentes métodos para "filtrar" los iones respecto a su relación Masa/carga. El más comúnmente usado es el denominado cuadrupolo. Se compone de 4 barras alargadas en formación cuadrada, conectadas eléctricamente entre sí en pares opuestos. A dichos pares (polos) se les aplica una tensión de radiofrecuencia variable que sintoniza con un determinado ion. Cuando existe sintonía entre el ion que está pasando por ellas y la frecuencia aplicada, dicho ion continúa su camino desviándose todos los demás no sintonizados fuera del cuadrupolo y de esta manera no impactan en el detector.

La configuración de los actuales espectrómetros de masa pasa por disponer de uno, dos y hasta tres cuadrupolos en serie (triplecuadrupolo muy en boga). Existen también configuraciones no cuadrupolares, como pueden ser los hexapolos, aunque su funcionamiento es análogo al cuadrupolo.

El analizador se puede utilizar para seleccionar una gama estrecha de m/z 's o para explorar a través de una gama de m/z 's para catalogar los iones presentes:

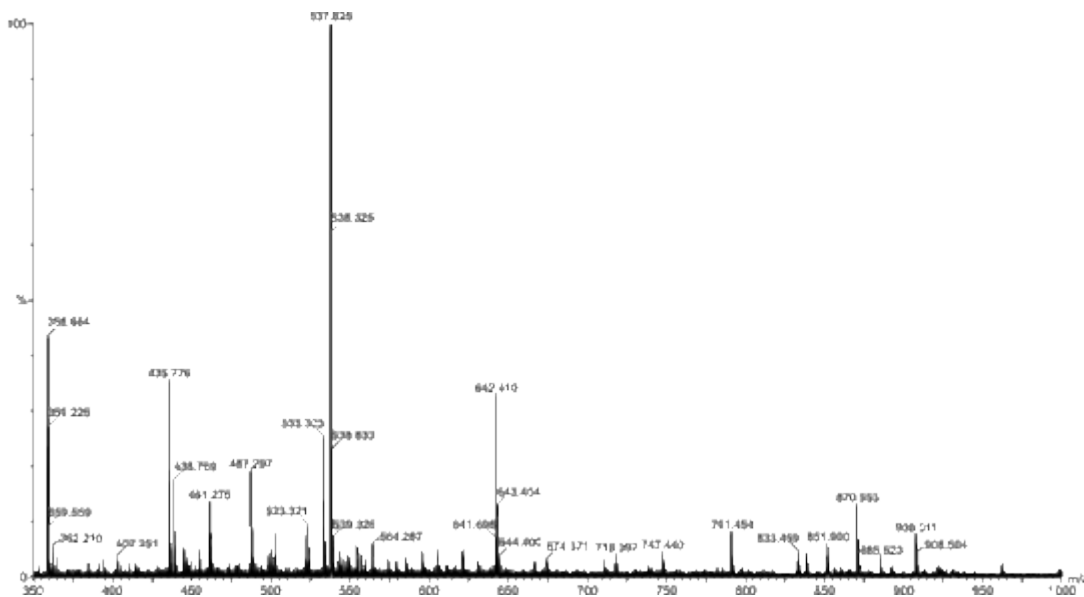
- quizás el más fácil de entender es el analizador del **Tiempo-de-vuelo** (TOF) que se integra típicamente con fuentes del ion de MALDI. Alza los iones a la misma

energía cinética por el paso a través de un campo eléctrico y mide los tiempos que toman para alcanzar el detector. Aunque la energía cinética es igual, la velocidad es diferente, así que el ion más altamente cargado del alumbador alcanzará el detector primero;

- los analizadores totales cuadrupolo y los campos eléctricos oscilantes del ion del uso cuadrupolo de las trampas [QIT] estabilizan selectivamente o desestabilizan los iones que caen dentro de una ventana estrecha de los valores de m/z . Fourier transforma medidas del espectrometría de masa que se forma detectando la corriente de la imagen producida por los iones ciclotronándolos en presencia de un campo magnético. Poder escoger el analizador más adecuado para un experimento depende del tipo de información que se obtiene del experimento.

Detector

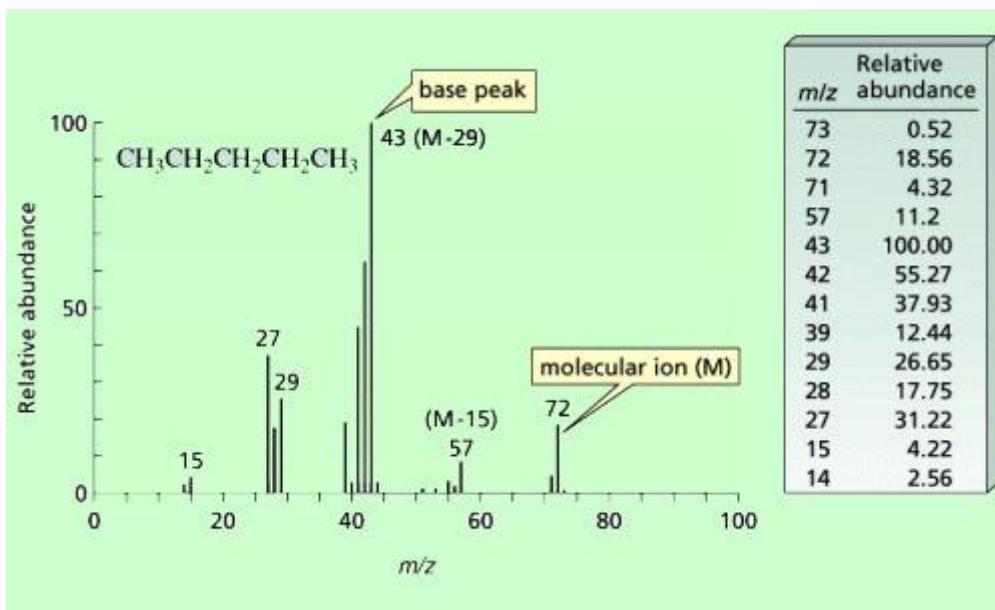
El elemento final del espectrómetro total es el detector. El detector registra la carga inducida o la corriente producida cuando un ion pasa cerca o golpea una superficie. En un instrumento de exploración la señal es producida en el detector durante la trayectoria de la misma (en qué m/z) y producirá un espectro de masa, un expediente del m/z 's en el cual los iones están presentes. Típicamente, se utiliza un cierto tipo de multiplicador de electrones (electromultiplicador), aunque se han empleado otros detectores (como las tazas de Faraday).



Espectro de masas.

El funcionamiento del electromultiplicador se basa en el efecto cascada producido al impactar un determinado ion (o iones) en el mismo. Aplicando una diferencia de potencial entre sus extremos, se consigue aumentar el factor de amplificación, que vendrá determinado por el número de subetapas amplificadoras que componen el detector. Normalmente, es un componente sometido a desgaste que ha de reemplazarse con el tiempo al perder eficiencia de amplificación.

Ya que el número de iones que dejan el analizador total en un instante particular es realmente pequeño, una amplificación significativa es generalmente necesaria para conseguir una señal mínimamente procesable. Los detectores de la placa de Microchannel se utilizan comúnmente en instrumentos comerciales modernos. En FTMS el "detector" es un par de placas de metal dentro de la región total del analizador que los iones pasan solamente cerca. No se produce ninguna corriente de la C.C., sólo una corriente débil de la imagen de la CA se produce en un circuito entre las placas.



Asignación: luego de esta lectura realices la interpretación de los conceptos que están subrayados para que nos familiaricemos con la absorción atómica. Valor 30 puntos.