

## Analísadores de íons por quadrupolo na espectrometria de massas

Por Oscar Vega Bustillos\*

No dia 20 de Julho de 1969 o americano Neil Armstrong foi o primeiro homem a chegar à Lua. Este ano celebramos os 50 anos deste feito sensacional da conquista espacial. Este acontecimento foi o ápice de uma disputa pós-guerra, denominada corrida espacial, realizada entre duas superpotências da época, os Estados Unidos e a União Soviética. O primeiro ponto vitorioso foi conquistado pelos soviéticos, quando no dia 12 de Abril de 1961, o cosmonauta soviético Yuri Gagarin realizou a primeira viagem pelo espaço a bordo da nave espacial Vostok. Vários desenvolvimentos científicos e tecnológicos que hoje utilizamos são fruto desse anseio do ser humano: conquistar o espaço. Entre os desenvolvimentos científicos, um diz respeito a química analítica, o espectrômetro de massas utilizando um analisador de massas quadrupolo.

O espectrômetro de massas quadrupolo foi inventado e desenvolvido pelo Professor Wolfgang Paul e seus alunos da Universidade de Bom na Alemanha. Tal como ele conta como foi este acontecimento: Após o fim da 2ª guerra mundial a Alemanha estava destruída. Não tinha nenhum parafuso inteiro para construir um espectrômetro. Os aliados vencedores da guerra estavam avançando com novos aceleradores de partículas e novos espectrômetros de massas. Os alunos do professor Paul reclamavam da falta de verbas para construção de novos espectrômetros. Foi nesse ambiente conturbado que ele fez uma reunião com seus alunos exaltando que não reclamassem das circunstâncias negativas, pelo

contrário, sugeriu ele que pegassem papel e lápis, desenhassem e inventassem novos espectrômetros. Foi assim que surgiram os espectrômetros de massas de quadrupolo (Quadrupole Mass Filter - QMF) e o quadrupolo Ion Trap (Quadrupole Ion Trap - QIT). W. Paul e H. Steinwedel registraram a patente alemã do espectrômetro de massas quadrupolo "Apparatus for separating charged particles of different specific charge", em 7 de Junho de 1960.

Tanto o QMF como também o QIT são dois dispositivos de uma mesma família de quadrupolos transformados geometricamente conforme a Figura 1. Estes quadrupolos utilizam a estabilidade do caminho dos íons como meio de separação para discriminar as suas massas de acordo a razão massa/carga ( $m/z$ ). A estabilidade dos íons no QMF é bidimensional e no QIT é tridimensional.

O QMF é composto de quatro barras feitas de condutores metálicos paralelos mantidos numa configuração duas a duas. Cada par das barras opostas geometricamente são eletricamente conectadas a potências elétricos DC ( $U$ ) e radio frequência RF ( $V$ ), mas com sinais trocados como mostra a Figura 2. Assim, no interior das barras se estabelece um campo elétrico quadrupolar bidimensional no plano ( $x,y$ ). Os íons ingressam no quadrupolo na direção  $z$ . Enquanto viajam nesta direção, os íons oscilam no plano ( $x,y$ ), devido ao potencial aplicado às barras. Sobre condições elétricas apropriadas, os íons com uma única razão  $m/z$  terão uma trajetória estável até o final do quadrupolo os outros íons serão eliminados por sua instabilidade. A

seletividade do QMF é estabelecida variando as magnitudes DC ( $U$ ) e RF ( $V$ ) aplicadas a uma razão constante para cada par de barras.

No Ion Trap (QIT) a oscilação dos íons é tridimensional ( $x,y,z$ ) graças a esta configuração geométrica o Ion Trap é denominado de armadilha iônica (Figura 3). Por este arranjo, W. Paul ganhou o prêmio Nobel de física em 1989, ou seja, pela técnica de armadilhar íons que possibilitou o estudo de uma única partícula com extrema precisão.

Um íon num campo de quadrupolo experimenta uma forte focalização pela força de restauração a qual direciona o íon de volta ao centro do aparato, aumentando a medida que o íon se desvia do centro do aparato. O movimento de íons num campo de quadrupolo pode ser descrito matematicamente pela equação diferencial de segunda ordem descritas pela equação de Mathieu (Equação 1).

$$\frac{d^2 u}{d\xi^2} + (a_u - 2q_u \cos 2\xi)u = 0 \quad (1)$$

Onde,  $u$  representa os eixos coordenados ( $x,y,z$ );  $\xi$  é um parâmetro adimensional igual a  $t/2$  onde  $t$  é a frequência e  $t$  o tempo;  $a_u$  e  $q_u$  parâmetros adimensionais conhecidos como parâmetros aprisionadores correlacionados aos potenciais  $U$  e  $V$ , respectivamente. Usando os valores ( $a_u, q_u$ ) que satisfazem a equação de Mathieu, diagramas específicos de estabilidade dos íons podem ser representados (Figura 4).

As diferenças entre o QMF e QIT são as seguintes: 1) O tamanho do QIT é menor que o QMF. 2) As análises em Tandem (quadrupolos em série), que conseguem análises de

NOS VEMOS NA  
**ANALITICA!**



**ANALITICA**  
LATIN AMERICA

**24 A 26 DE SETEMBRO DE 2019**  
**SÃO PAULO EXPO - SÃO PAULO / SP**

**VISITE NOSSO ESTANDE: I019**

**BSC**

**Bio Scie**

+55 62 3983-1900

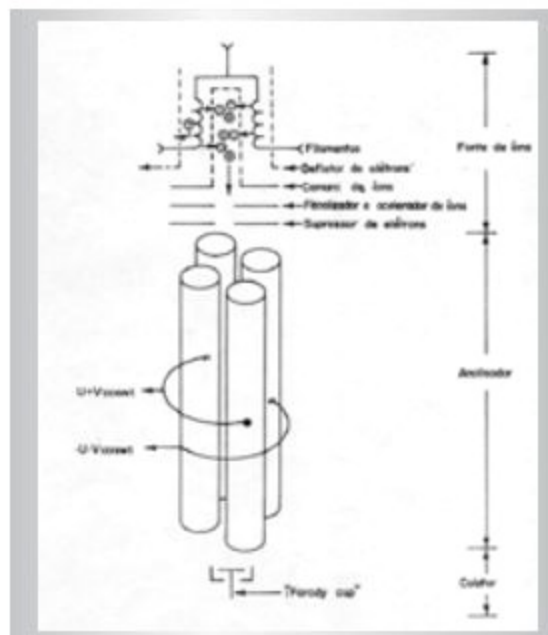
[www.bioscie.com.br](http://www.bioscie.com.br)

[comercial@bioscie.com.br](mailto:comercial@bioscie.com.br)





Fonte: O.V. Bustillos (Referencia 3). Figura 1: Transformação física de um quadrupolo bidimensional QMF para um quadrupolo tridimensional "Ion Trap" QIT.



Fonte: O.V. Bustillos (Referencia 3). Figura 2. Esquema de um espectrômetro de massas quadrupolo. Fonte de íons por ionização eletrônica. Analisador de massas por quadrupolo singular (Quadrupole Mass Filter - QMF), constituído por quatro barras metálicas ligadas a potencial elétrico U/V formando um campo eletromagnético quadrupolar no seu interior. Detector de íons por copo de Faraday.

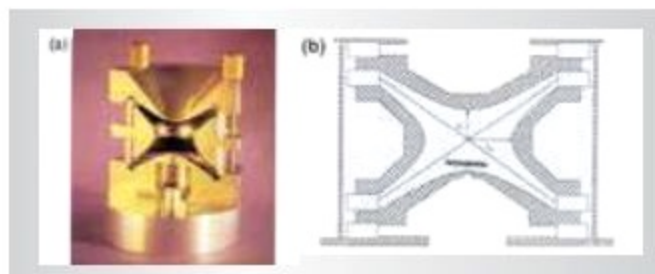


Figura 3: Analisador de massas "Ion Trap" (QIT). a) Vista tridimensional de um corte lateral do QIT. b) Diagrama esquemático de uma armadilha iônica tridimensional ideal mostrando as assíntotas e as dimensões ( $r_0$ ,  $z_0$ ).

íons precursores e íons produtos de uma mesma espécie iônica, no QMF é limitada, ao contrário no QIT que é ilimitada. 3) O número de íons

no QMF é maior que no QIT, isto é a densidade iônica é maior no QMF, mas existe uma patente de um novo quadrupolo chamado quadrupolo linear (Linear Quadrupole Ion Trap – QLT) que solucionou esta diferença, misturando a função de trabalho do QIT dentro de um QMF.

O novo espectrômetro "Orbitrap" (Figura 5) inventado por Alexandre Makarov é uma variável do quadrupolo, utiliza a equação de Mathieu na estabilidade dos íons, mas tem uma geometria diferente do QMF e QIT. O primeiro Orbitrap foi comercializado em 2005, o mesmo utiliza a transformada de Fourier para gerar um espectro de massas, os íons oscilam no seu interior a uma frequência proporcional a razão  $m/z$ , possui alta resolução e exatidão de massas.

Todos os quadrupolos: QMF, QIT, QLT e Orbitrap têm a vantagem de serem utilizados juntamente com a maioria dos sistemas de cromatografia gerando os equipamento híbridos ou hifenados denominados como GC/MS, HPLC/MS, HPLC/MS/MS, entre outros.

A vantagem dos analisadores quadrupolos comparados com o analisador eletromagnético setoriais é a sua flexibilidade. Todos os espectrômetros quadrupolos são de bancada (Benchtop) e mais práticos para serem instalados no laboratório, inclusive dentro de aeronaves. As aplicações dos espectrômetros de massas quadrupolo na química analítica são inúmeras, tais como, forense, biológica, meio ambiente, farmacêutica entre outros, tornando este tipo de espectrômetro líder de vendas comparado com os espectrômetros eletromagnéticos.

#### Referências bibliográficas

- 1) R.E. March and J.F. Todd. "Practical aspects of trapped ion mass spectrometry". New York. CRC Press. 2016.
- 2) M.L. Gross and R.M. Caprioli "The development of mass spectrometry". New York. Elsevier Ed. 2016.
- 3) O.V. Bustillos, R.E. March e A. Sassine. "A Espectrometria de Massas Quadrupolar". Sao Paulo, Brazil, Scorteci Editora. 2003

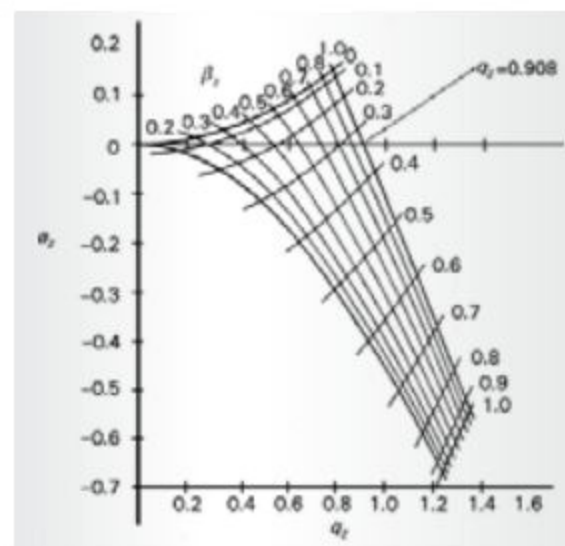
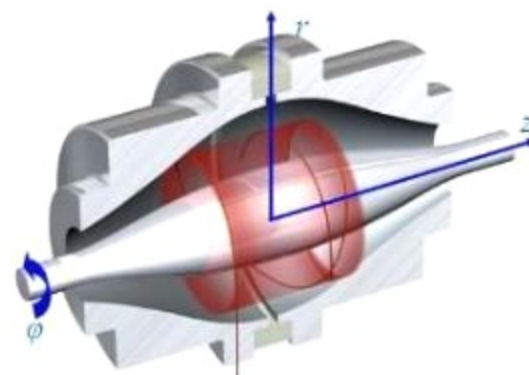


Figura 4: Diagrama de estabilidade dos íons no interior de um analisador quadrupolar obtida a partir da equação de Mathieu, cujos parâmetros ( $az, qz$ ) representam os potenciais elétricos U e V respectivamente. Em destaque o limite de estabilidade iônica  $qz = 0,908$ . A partir deste ponto os íons são extraídos do quadrupolo axialmente para o detector.



Fonte: Thermo Fisher Scientific. Figura 5: Espectrômetro de massas Orbitrap. Os íons orbitam numa frequência proporcional a sua razão  $m/z$ .



**\*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