

REVISTA

# ANALYTICA®

Mídia oficial da Instrumentação e Controle  
de Qualidade Industrial

Ano 19 - Edição 114 - Setembro 2021

RS 25,00



**TINTURA CAPILAR NATURAL**  
UTILIZANDO O CORANTE FUCSINA  
BÁSICA COMO FIXADOR

**ESTRATÉGIAS DOS ESPECIALISTAS**  
EM GC/MS PARA UM LABORATÓRIO IDEAL

*E MAIS: Espectrometria de massas, Tecnologias Químicas e Em Foco.*



## A EXATIDÃO DE MASSAS NA ESPECTROMETRIA DE MASSAS

Por Oscar Vega Bustillos\*

A análise de massas realizadas por meio da técnica da espectrometria de massas (MS) é um desafio científico onde todo espectrometrista de massas tem que estar ciente das definições de massas e seus significados analíticos. A medição da massa de ions é uma ferramenta importante para cientistas em uma ampla gama de disciplinas. A melhora da resolução de massas na MS tornou esta técnica cada vez mais eficiente na análise de massas exatas. A espectrometria de massa de alta resolução se torna cada vez mais acessível com melhorias em instrumentação, como os modernos espectrômetros de massa QTOF, FT-ICR e Orbitrap.

Há vários termos relacionados à análise de massas que estão em uso atualmente. No artigo "Nomenclaturas de espectrometria de massas em língua portuguesa" [1] os autores pretendem alinhar as definições de massas com seu equivalente em inglês. Assim, as definições são as seguintes:

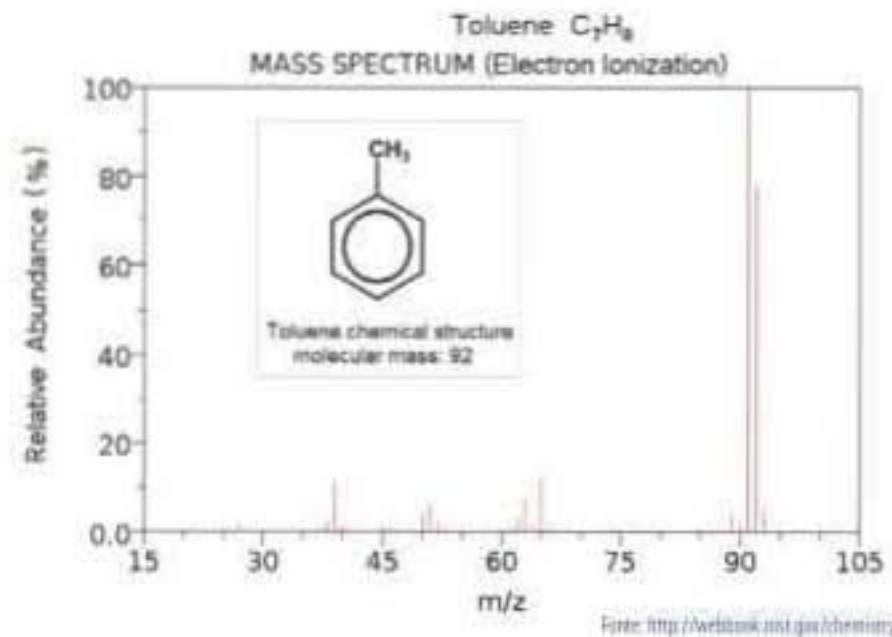


Figura 1: Espectro de massa do Tolueno (C<sub>7</sub>H<sub>8</sub>) obtido por meio da ionização por elétrons com energia de 70 eV. Em destaque o ion base (m/z 91), o ion molecular (m/z 92) e os ions fragmentos 77, 65, 51 e 39.

**Massa nominal (nominal mass):** Massa de um ion ou molécula calculada a partir da massa do isótopo natural mais abundante de cada elemento, arredondada para o valor inteiro mais próximo e multiplicada pelo número de átomos de cada elemento.

**Massa acurada (accurate mass):** Massa de um ion de carga conhecida, determinada experimentalmente, a qual é utilizada para determinar sua composição elementar. Nota: massa acurada e massa exata

não são sinônimos. O primeiro termo refere-se à massa medida empiricamente e o outro, à massa calculada (teórica).

**Massa exata (exact mass):** Massa calculada para um ion ou molécula contendo um isótopo específico de cada átomo, obtida a partir das massas desses isótopos usando um grau específico de precisão e exatidão. Nota: a massa exata é a massa calculada (teórica) e não deve ser confundida com massa acurada (empírica).

**Massa média (average mass):** Massa de um ion ou molécula calculada usando-se a massa atômica média de cada elemento, a qual é obtida ponderando-se a massa atômica de cada isótopo com sua abundância natural.

**Massa molar (molar mass):** Massa de um mol (6,022 x 10<sup>23</sup> átomos ou moléculas) de um composto. Nota: o termo "peso molecular" não é adequado porque "peso" está relacionado à força gravitacional sobre um objeto, a qual pode variar com sua localização geográfica. Historicamente, o termo tem sido utilizado para designar a massa molar calculada a partir das massas atômicas médias dos isótopos dos elementos constituintes.

**Massa monoisotópica (monoisotopic mass):** Massa exata de um ion ou molécula calculada a partir da massa do isótopo de ocorrência natural mais abundante de cada elemento.

**Unidade de massa atômica unificada (u) (unified atomic mass unit):** Unidade de massa não pertencente ao SI, definida como 1/12 da massa de um átomo de

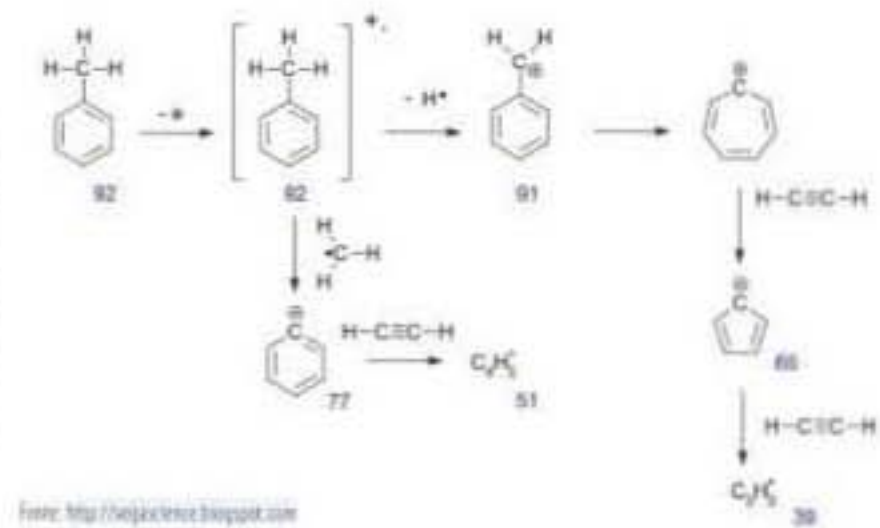


Figura 2: Cálculo teórico das massas dos ions detectados experimentalmente no espectro de massas de tolueno. Em destaque os ions m/z: 91, 92, 77, 65, 51 e 39.

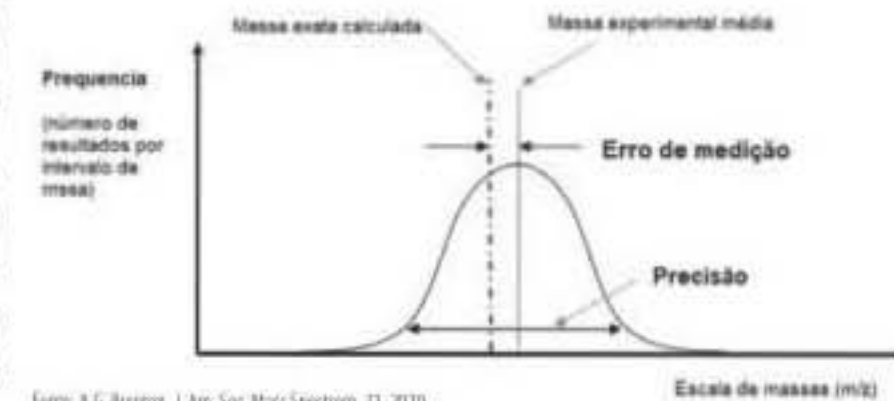


Figura 3: Curva gaussiana de um espectro de massas, demonstrando o erro de medição, isto é, a diferença entre a massa exata calculada (quantidade referencial) e a massa experimental média (quantidade experimental). Em destaque a precisão analítica do espectro de massas.

<sup>12</sup>C em repouso e em seu estado fundamental. Equivale a 1,660 538 782(83) x 10<sup>-27</sup> kg. O número entre parênteses representa a incerteza estimada para os dígitos finais do valor.

Um espectro de massa pode ser denotado por meio de seu

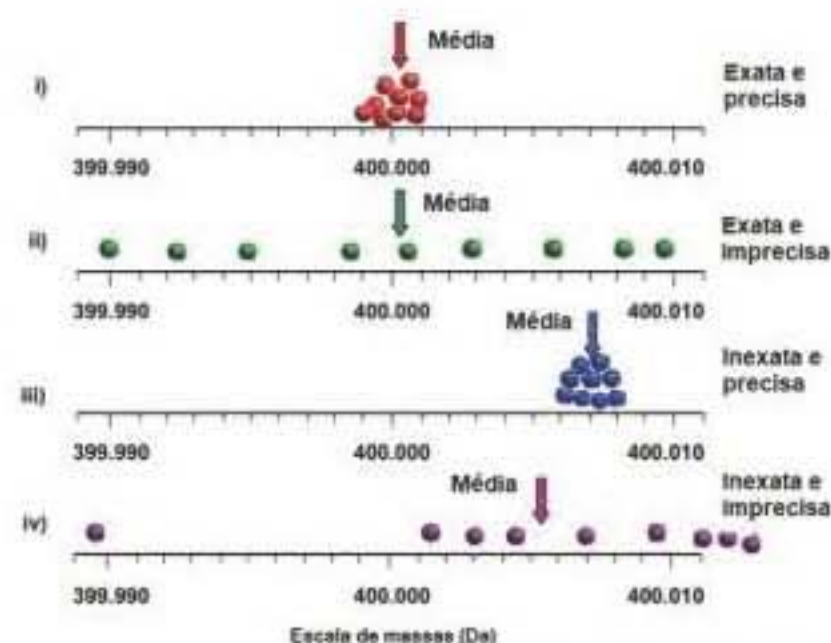
valor nominal de massas e um número apropriado de algarismos significativos. A unidade de massa, segundo a IUPAC é a unidade de massa unificada (u), também é conhecida como Dalton (Da) embora esta não seja uma unidade SI. O termo unidade de massa atômica (a.m.u.) é uma unidade



redundante e obsoleta. Todo espectrômetro de massas fornece a escala de massas em função da relação massa/carga ( $m/z$ ) dos íons detectados, por exemplo o espectro de massa do Tolueno (Figura 1). Os diferentes íons detectados experimentalmente neste espectro são deduzidos teoricamente na Figura 2.

Existem vários métodos para análise de um determinado composto químico via MS, mas todos envolvem calibração da escala de massas usando íons de massa exata conhecida, isto é, os padrões. Nesta tarefa analítica é necessário enfatizar a diferença entre os termos de massa acurada e massa exata. Massa acurada é a quantidade experimental que é medida pelo espectrômetro de massas e massa exata é a quantidade de massa calculada teoricamente.

Na análise da massa experimental, é necessário o tratamento estatístico dos dados da medição, além de aplicar a terminologia que descreve esses procedimentos de maneira consistente. Para



Fonte: A.S. Brenton. *J. Am. Soc. Mass Spectrom.* 21, 2010.

Figura 4: Análise de nove medições seguidas de massas de 400 Da, na faixa, entre 399,990 e 400,010 Da. Apresentando quatro tipos de resultados estatísticos de dados diferentes: (i) Exata e precisa; (ii) Exata, mas imprecisa; (iii) Inexata, mas precisa e (iv) Inexata e imprecisa.

não ter confusão ante as massas analisadas experimentalmente e as calculadas, o uso do termo "Massa medida" e "Massa calculada", é utilizada e não deixam dúvidas qual é a massa referida.

A diferença entre o valor da massa medida e o valor da massa calculada é mensurada em milidaltons (mDa) isto é: 0,001 unidades de massa ou em partes por milhão (ppm), ou  $[(\Delta m/m) \times 10^6]$ . Esta diferença é denominada de "Erro de medição" ou "Exatidão de medição do MS".

Por exemplo, sendo a massa medida experimental de um determinado íon ( $m_i$ ) igual a 400,0012 Da, e sendo a massa deste íon calculada ( $m_a$ ) igual a 400 Da. O grau de exatidão de massa será igual a 0,0012 Da ou 1,2 mDa, ou 2,9 ppm.

Na Figura 3 ilustramos o significado dos termos erro de medição, precisão, massa experimental média e massa exata calculada, de um conjunto de íons, para um determinado espectro de massa. O histograma é plotado por conveniência como uma curva

de probabilidade (gaussiana) que mostra o erro de medição ou a exatidão de massas, isto é, a diferença entre a massa exata calculada (quantidade referencial) e a massa experimental média (quantidade experimental). A precisão é uma medida da propagação de medições de massa do conjunto de dados e se relacionam com a repetibilidade das medições realizadas [2].

A Figura 4 apresenta o gráfico de nove medições seguidas de massas acuradas de um padrão de massa exata com 400 Da, na faixa, entre 399,990 e 400,010 Da. Apresentando quatro tipos de resultados estatísticos de dados diferentes: (i) Exata e precisa; (ii) Exata, mas imprecisa; (iii) Inexata, mas precisa e (iv) Inexata e imprecisa.

Existem métodos estatísticos apropriados para testar a repetibilidade e reprodutibilidade de medições experimentais, por exemplo, o desvio padrão. A abordagem mais geral é denominada análise de variância ou ANOVA.

Duas outras terminologias devem ser esclarecidas: Repetibilidade é a condição de medição num conjunto de condições, as quais incluem o mesmo procedimento de medição, os mesmos operadores, o mesmo sistema de medição, as mesmas condições de operação e o mesmo local, assim como medições repetidas no mesmo objeto ou em objetos similares durante um curto período. Reprodutibilidade é a condição de medição num conjunto de condições, as quais incluem diferentes locais, diferentes operadores, diferentes

sistemas de medição e medições repetidas no mesmo objeto ou em objetos similares [3].

A literatura de espectrometria de massa é extensa, com numerosos livros publicados sobre o assunto em vários idiomas. Para nosso conhecimento, atualmente não há uma única fonte de material que descreve adequadamente a terminologia e as estatísticas de medição de massa exata. Uma das recomendadas é "Vocabulário Internacional de Metrologia" do INMETRO [3].

#### Referências bibliográficas

- 1) R. Vescechi, "Nomenclatura de espectrometria de massa em língua portuguesa". *Quim. Nova*, vol. 34, 2011.
- 2) A. Gareth Brenton e A. Ruth Godfrey, "Accurate Mass Measurement: Terminology and Treatment of Data". *J. Am. Soc. Mass Spectrom.* 21, 2010.
- 3) INMETRO, Vocabulário Internacional de Metrologia – Conceitos fundamentais e gerais e termos associados. VIM, 2012.



Oscar Vega Bustillos

Pesquisador do Centro de Química e Meio Ambiente (CQMA) do Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares (IPEN/CNEN-SP)  
Tel.: 55 11 2010 5656 - E-mail: ovega@ipen.br - Site: www.vegasciencia.blogspot.com.br