

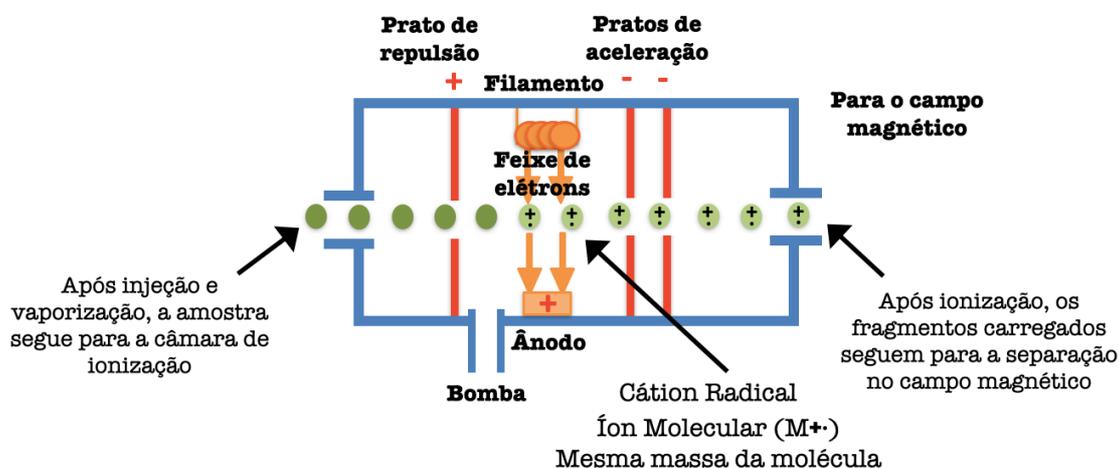
## Espectrometria de Massas

### Métodos de ionização

#### Ionização por impacto de elétrons:

É o método mais simples e mais comum.

Neste caso a molécula é bombardeada com um feixe de elétrons de alta energia que colidem com a molécula arrancando um elétron. A perda de um único elétron leva a formação de um cátion radical, que contém um elétron desemparelhado e uma carga positiva. O elétron que é perdido tem relativamente alta energia e é tipicamente algum elétron não envolvido com ligações, por exemplo um elétron de um par não compartilhado. Este cátion radical é chamado íon molecular ( $M^+$ ) e tem a mesma massa da molécula original, já que o elétron tem massa desprezível.



Na maioria dos casos o feixe de elétrons tem mais energia do que a energia necessária para arrancar um elétron, e o excesso de energia fragmenta o cátion radical.

A energia necessária para remover um elétron de um átomo ou molécula é chamada de Potencial de Ionização ou Energia de Ionização. Para a maioria das moléculas orgânicas essa energia necessária é de 8 a 15 eV. No entanto, para que a ionização seja efetiva o feixe deve deixar o filamento com de 50 a 75 eV, pois até chegar em contato com a amostra um percurso é necessário e fragmentações devem ser geradas. O padrão é utilizar 70/75 eV para haver reprodutibilidade e tabelas de fragmentações como padrão.

Os equipamentos que utilizam impacto de elétrons (EI-MS) como método de ionização são bons para análise de rotina de moléculas orgânicas pequenas. Além disso, é um método mais barato e bastante robusto.

As fragmentações geradas pelo excesso de energia do feixe, geram fragmentos que podem ajudar a elucidar a estrutura. O padrão de fragmentação é reprodutível e existem muitas bibliotecas de banco de dados disponíveis para comparação que podem ser utilizadas para comparar o padrão do espectro com milhares de padrões, em segundos, simplificando o processo de identificação.

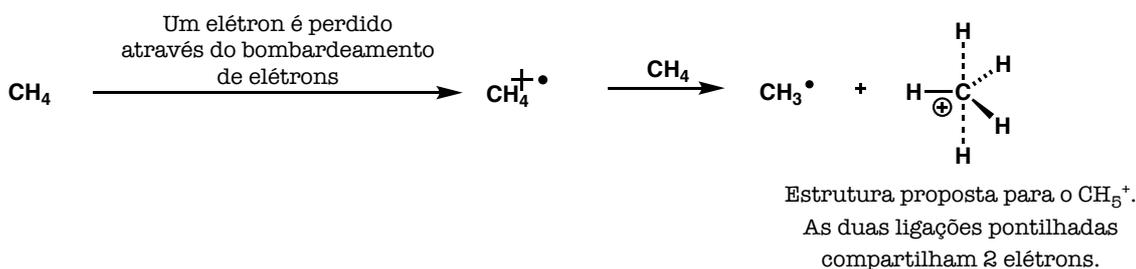
No entanto, o excesso de fragmentação pode ser encarado como uma desvantagem, pois alguns compostos são tão facilmente fragmentados que o íon molecular, aquele com a massa da amostra, pode não aparecer por ter um tempo de vida muito curto para ser detectado pelo analisador. Nesses casos, a massa do composto não pode ser determinada.

Outro ponto de desvantagem é que a amostra tem que ser relativamente volátil para entrar em contato com o feixe de elétrons na câmara de ionização. Esse fato, junto com o excesso de fragmentação, torna difícil analisar moléculas de alto peso molecular, como biomoléculas, através desse método de ionização.

## Ionização Química:

Nesse método, um feixe de elétrons é utilizado para ionizar uma molécula simples, um gás. Alguns gases diferentes podem ser utilizados e dependendo do gás utilizado as fragmentações podem ser alteradas. O gás mais utilizado é metano.

Quando o metano é utilizado, o evento ionizante predominante é a transferência de próton entre o íon  $\text{CH}_5^+$  e a amostra. Outros íons podem ser formados em menor proporção.



O  $\text{CH}_5^+$  é uma estrutura instável e um ácido poderoso e, pode protonar quase qualquer outra molécula. Sendo assim, a amostra é protonada ao invés de ter elétrons arrancados. Forma-se, então, um simples cátion que é mais estável que um cátion radical.

Nesse caso, observa-se o íon  $[\text{M} + \text{H}]^+$ , que tem uma unidade de massa maior do que a massa molecular da amostra.

A presença de vários grupos funcionais faz com que o íon molecular possa se decompor em outras espécies. A fragmentação, as vezes, leva a um cátion e um radical, mas somente o cátion é detectado. Mesmo com fragmentações possíveis, essa metodologia gera menos sinais (fragmentações) no espectro de massas.

Uma vantagem do método de ionização é a produção de íons moleculares, na verdade  $(\text{M} + \text{H})^+$ , intactos.

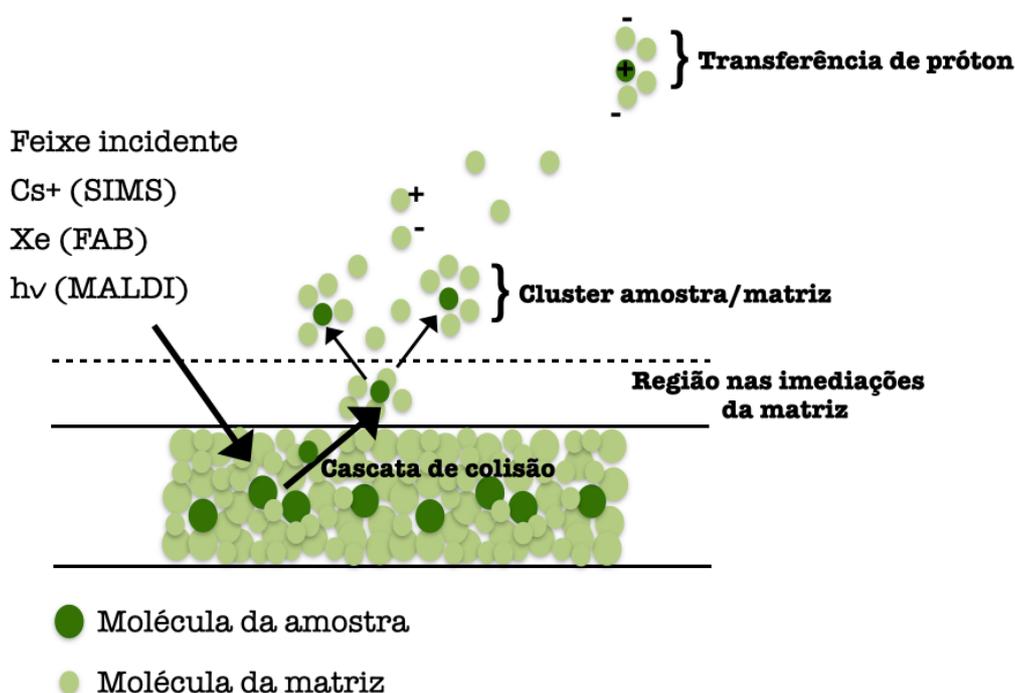
Os íons gerados são acelerados para o campo magnético, assim como para o método de impacto de elétrons, através de pratos repulsores e aceleradores.

### **Ionização por dessorção:**

Nesse método, a amostra a ser analisada é dissolvida ou dispersa em uma matriz e colocada no caminho de um feixe de íons de alta energia (1 a 10 KeV) (SIMS), átomos neutros (FAB) ou fótons de alta intensidade (MALDI).

Feixe de íons  $\text{Ar}^+$  e  $\text{Cs}^+$  são os mais utilizados no caso de SIMS e feixes de Ar ou Xe são os mais utilizados em FAB. Para espectrômetros de MALDI um laser de nitrogênio (emissão em 337 nm) é muito utilizado.

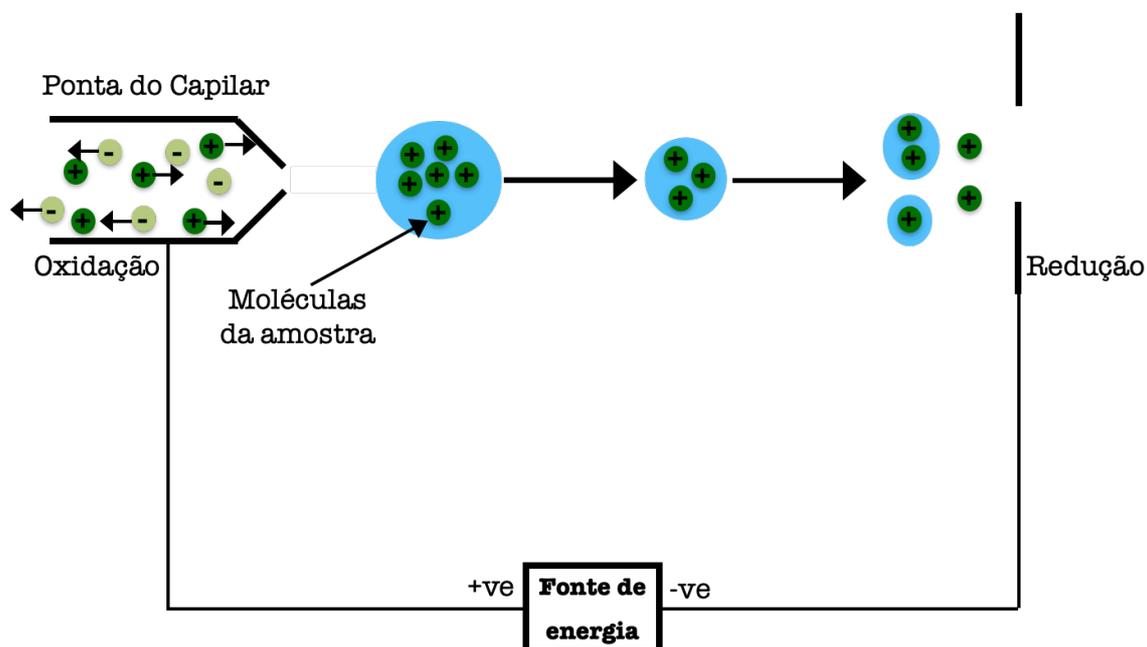
A matriz onde está a amostra absorve a maioria da radiação emitida pelo laser. A colisão desses íons/átomos/fótons com a amostra ioniza algumas moléculas e as ejetada da superfície. Os íons ejetados são acelerados através do analisador do espectrômetro assim como para os outros métodos de ionização.



### **Ionização por *electrospray*:**

Esta ionização envolve a produção de íons através da formação de um spray da solução contendo o analito em um campo elétrico. É uma técnica de ionização considerada branda que possibilita a análise de biomoléculas grandes, na sua forma intacta, como proteínas e DNA.

A solução contendo a amostra é borrifada na ponta de um tubo capilar fino pra dentro de uma câmara aquecida. O tubo tem um potencial de alta voltagem em sua superfície expulsando as gotículas carregadas para a câmara de ionização. O *eletrospray* cria gotículas carregadas através de um processo de nebulização. O solvente (em geral uma mistura de água e solvente orgânico 50:50) é removido à medida que as gotículas entram no espectrômetro de massas. À medida que o solvente evapora na região de alto vácuo, o tamanho da gotícula diminui gradativamente até que sobre somente os íons livres.



É a metodologia mais comumente aplicada em equipamentos de LC-MS (cromatografia líquida acoplada a massas), pois as amostras são injetadas em solução.

### **Bibliografia**

Pavia, D. L; Lampman, G. M; Kriz, G. S; Vyvyan, J. *Introduction to Spectroscopy*, 5 ed., **2015**, Cengage Learning.