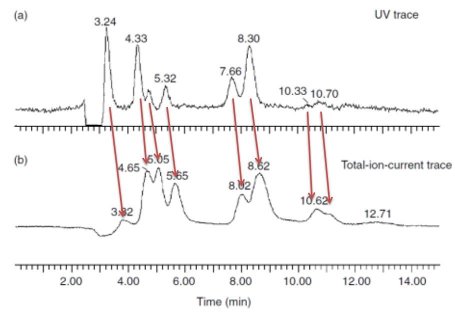
Espectrometria de Massas:

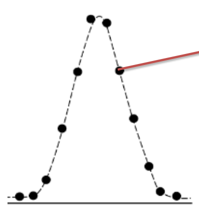
- **Ideias Gerais**
- **Analisadores de massa**
  - **Resolução e Exatidão de Massa**

Álvaro José dos Santos Neto

Comparação entre cromatograma de LC-UV e LC-MS (modo TIC)



O pico cromatográfico em MS

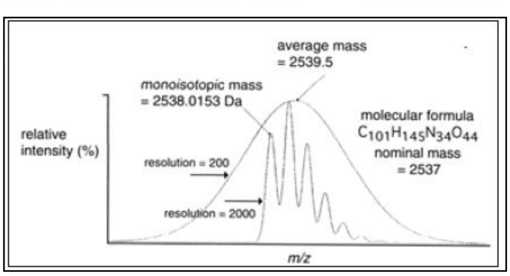


Contém toda a informação de MS:
- Espectro completo (TIC)
- Íons selecionados (SIM)

Ou toda a informação de MS/MS:
- Reações específicas (SRM)
- Perda neutra (*neutral loss*)
- Íons precursores
- Íons produtos

Diferentes termos em MS:

- **Massa nominal:** a massa calculada para um íon levando em conta a massa inteira do isótopo mais abundante de cada elemento.
- **Massa monoisotópica:** a massa calculada a partir da massa exata do isótopo mais abundante de cada elemento.
- **Massa do íon mais abundante:** a massa correspondente ao pico mais intenso dentro do conjunto de picos isotópicos de um mesmo composto.
- **Massa média:** é a média ponderada de todos os picos isotópicos de um determinado composto.

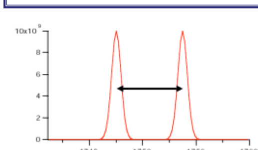


Definições de resolução em MS

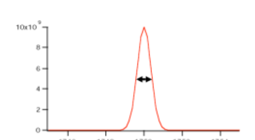
- Resolução de Massa (*Mass Resolution*)

vs.

- Poder de Resolução de Massa (*Mass Resolving Power – RP)*

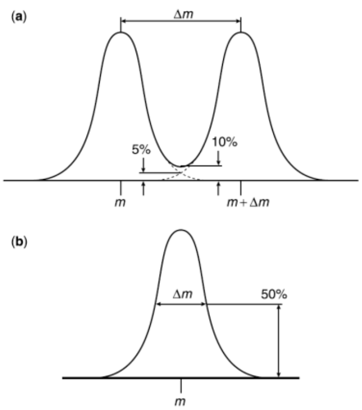


Ex.: 10% do vale = 5% do máximo



FWHM = *Full Width at Half Maximum*

(Largura total da metade do pico)



Definições de exatidão em MS

- Massa exata (*exact mass*) = massa isotópica calculada

vs.

- Massa acurada (*accurate mass*) = massa medida com a exatidão do equipamento

Erro da medida (Δm) = $m_{medida} - m_{exata}$ (u)

Grau de Exatidão (*Degree of accuracy*)
= $10^6 \times \Delta m / m_{exata}$ (ppm)

Exemplo

N_2^+	CO^+
m/z = 28,006148	m/z = 27,994915

Δm = 0,011233

Requer grau de exatidão de pelo menos 200 ppm

RP (10% vale) ≈ 2.500

RP (FWHM) ≈ 4.250

Analisadores para MS

- Setor Magnético e Setor Eletrostático
- Quadrupolo
- *Ion Trap*
- Tempo de Voo
- FT-ICR
- (FT) Orbitrap

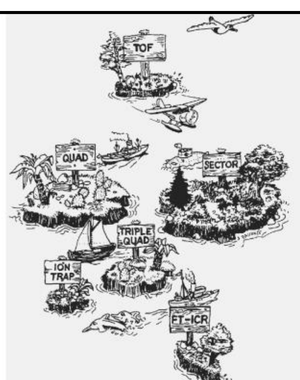
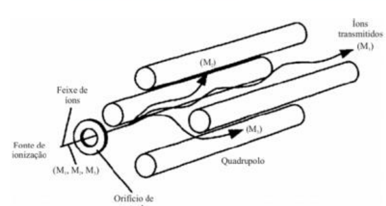
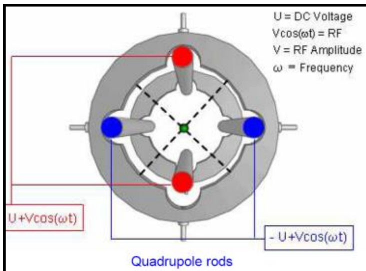


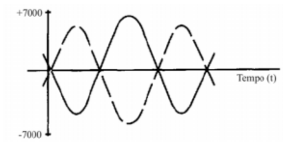
Fig. 4.1. Mass spectrometer islands. A cartoon by C. Brunnée. Reproduced from Ref. [2] with permission. © Elsevier Science, 1987.

Quadrupolo

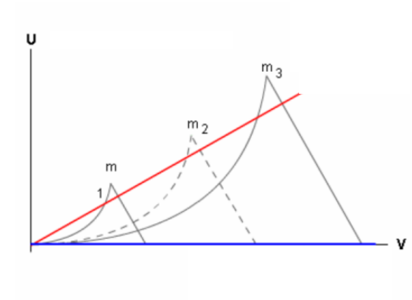




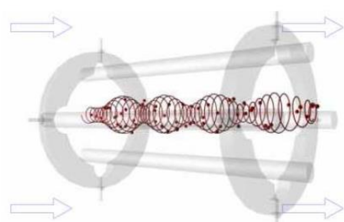
Sobreposição de AC e DC →



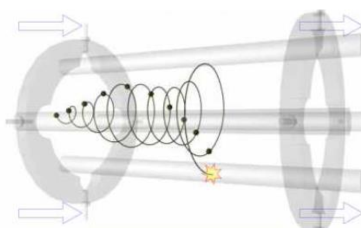
$$a = \frac{8zU}{mr_o^2\omega^2} \qquad q = \frac{4zV}{mr_o^2\omega^2}$$



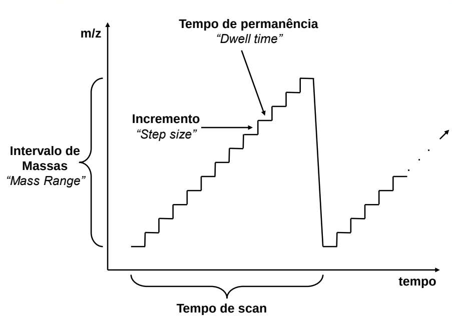
Trajetória de íon em movimento harmônico



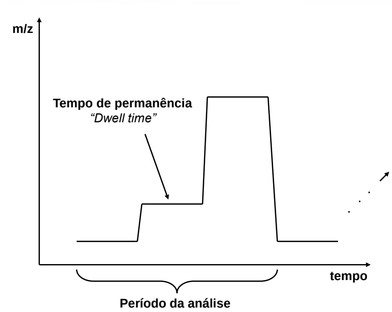
Trajetória de íon em movimento não harmônico



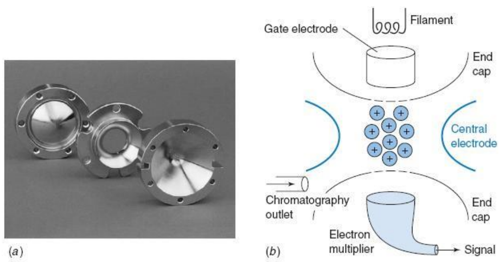
Modo Scan



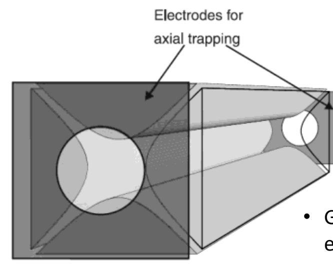
Modo SIM



Quadrupolo Aprisionador de Íons - *Ion trap*



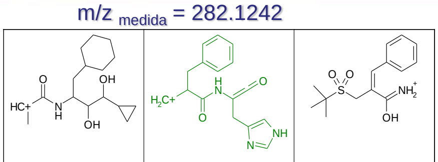
Ion trap linear - LIT



- Geralmente usado em equipamentos híbridos

Qual a importância da Exatidão de Massa?

m/z $_{medida}$ = 282.1242



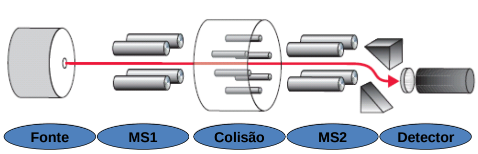
(A)	(B)	(C)
$C_{16}H_{28}NO_3$	$C_{16}H_{16}N_3O_2$	$C_{14}H_{20}NO_3S$
282.2069	282.1242	282.1164
82.7 mmu	0.0	7.8 mmu
293 ppm	0.1 ppm	28 ppm

Analisadores MS/MS

- Instrumentos para *Tandem* MS
  - "Triplo" Quadrupolo (QqQ)
  - Ion Trap (IT)
    - Convencional
    - Linear
  - Q-ToF
  - Q-Ion Trap
  - Ion Trap-Orbitrap
  - Ion Trap-FTICR

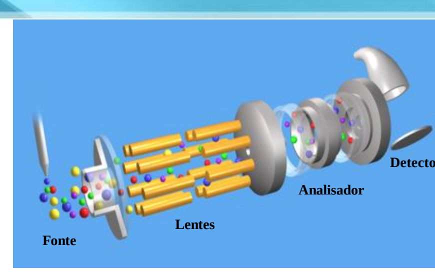
Híbridos

"TANDEM-IN-SPACE" – ex. QqQ

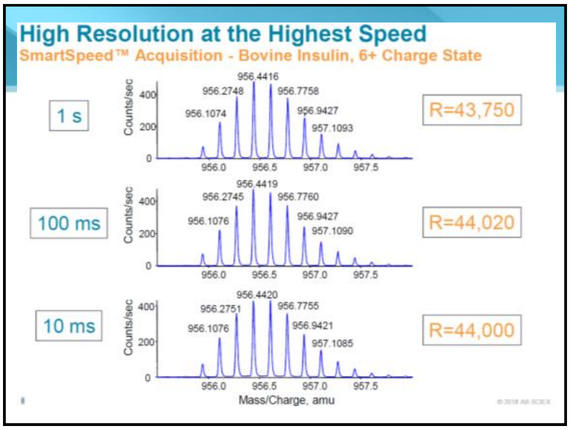


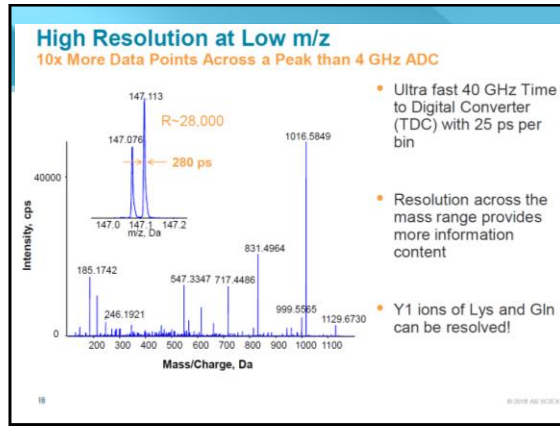
Esquema de um instrumento do tipo "triplo" quadrupolo (QqQ)

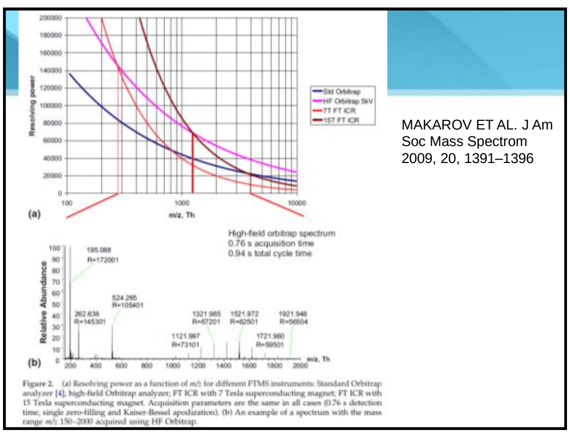
"TANDEM-IN-TIME" – ex. Ion Trap

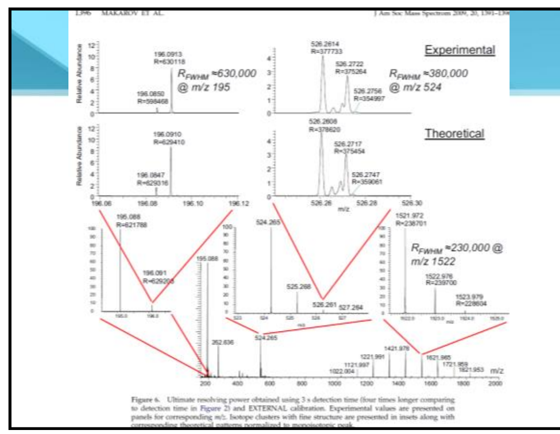


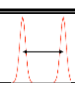
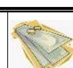
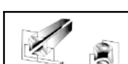
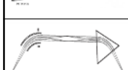
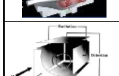
Esquema de um instrumento do tipo Ion Trap MS/MS









			Δm/m (ppm)		Amos-tragem
	Q< 4.000 IT< 6.000	1.000 a 6.000	~ 200	\$ \$ / \$\$	cont. puls.
	Lin. = ∞ Reflec. < 40.000	< 5.000 10.000 a 60.000	~ 200 ~ 10	\$ \$\$	puls.
	< 20.000	~100.000	< 10	\$\$\$\$	cont.
	< 50.000	60.000 a 100.000	< 5	\$\$\$	puls.
	< 30.000	Até > 1.000.000	< 5	\$\$\$\$	puls.