INTRODUCCIÓN A LA ESPECTROMETRÍA DE MASAS PARA APLICACIONES EN ISOTOPOS ESTABLES

Prof. Felipe Aburto, PhD.
Facultad de Cs. Forestales
Universidad de Concepción

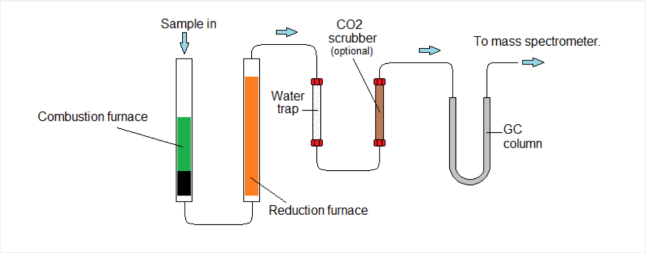
FONDEQUIP
EQM 150018

ESPECTROMETRÍA DE MASAS (MS)

- Técnica analítica que permite determinar y cuantificar la composición de sustancias (e.j ICP-MS) y la distribución de las masas de moléculas en diferentes matrices (ej.GC-MS).
- La calidad de este análisis depende de la capacidad del MS de detectar todos los componentes presentes en la muestra con la misma sensibilidad independiente de su complejidad y naturaleza química de la muestra.
- Para ello el MS debe convertir las moléculas en iones, los cuales es capaz de manipular y dirigir mediante corrientes eléctricas o magnéticas.
- Para reducir la complejidad de las muestras generalmente se utilizan procesos de purificación y/o separación de manera que se puedan analizar compuestos químicos individuales.

MÓDULOS DE PREPARACIÓN

- Los módulos de preparación de muestras son necesarios para homogenizar la muestra y dejarla en las condiciones requeridas para su posterior análisis.



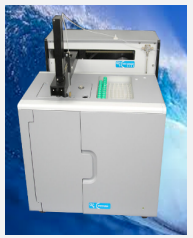
PREPARACIÓN DE LA MUESTRA

- Dependiendo de las características de la muestra esta puede tener diferentes matrices, pero solo puede ingresar como gas. Para ello existen diferentes protocolos y plataformas que pueden ser utilizadas.

Líquidos y solidos IRMS

GC - IRMS

Digestión Carbonatos

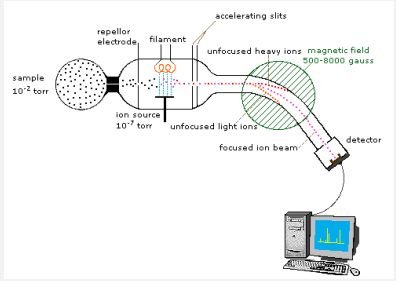

TOC DIC and DOC

Pirolisis H y O

ESPECTRÓMETRO DE MASAS

- En general un espectrómetro de masas puede ser dividido en cuatro componentes:

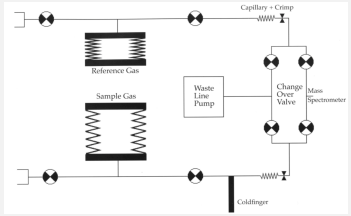
1. Sistema de entrada
2. Fuente iónica
3. Separador de masas
4. Detector



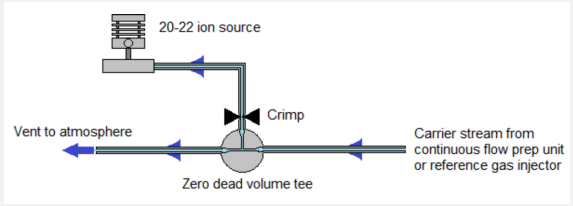
I. SISTEMA DE ENTRADA

Son diseñados para poder manipular gases puros principalmente de CO_2, N_2,H_2 y SO_2 y también de O_2, N_2O CO, CH_3C1, SF_6, CF_4, and SiF_4.

Hoy en día existen muchos sistemas de entrada disponibles comercialmente. Entre los principales para aplicaciones de IRMS están:



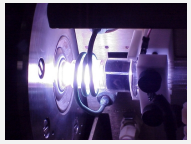
Doble entrada



Flujo continuo

FUENTE IÓNICA

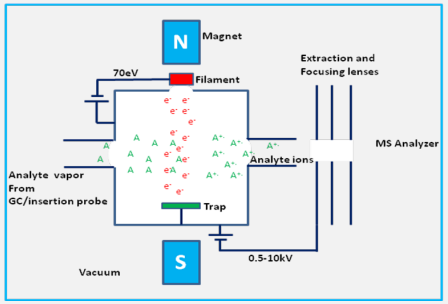
- Es la sección del MS que está dedicada a la ionización de moléculas de la muestra. Dependiendo de la aplicación y objetivo pueden utilizarse diferentes técnicas:
  - Ionización electrónica (GC-IRMS)
  - Ionización química
  - Descarga gaseosa (ICP-MS)
  - Fotoionización
  - Ionización por desorción
  - Ionización espray
  - Ionización térmica
- En aplicaciones IRMS se produce generalmente mediante una corriente electrónica de alta energía producida por un filamento caliente .
- Debido a que los electrones son muy reactivos y de corta vida todo el proceso se desarrolla bajo vacío (10^{-5} to 10^{-8} torr).



IRMS - EI

La mayoría de los equipos IRMS para muestras gaseosas utilizan impacto de electrones para la ionización de moléculas.

- Flujo de electrones se produce mediante el calentamiento de un filamento fabricado principalmente en tungsteno o iridio.
- Los electrones son enfocados utilizando magnetos.
- Los electrones impactan moléculas gaseosas provocando la formación de cationes.
- Los cationes son canalizados y acelerados mediante una serie de lentes de enfoque.



Dept. Chem. Univ. Pittsburg, 2016

IONIZACIÓN

Desde el sistema de entrada las muestras entran a la fuente iónica

$M + e^- \rightarrow M^{+}\bullet + 2e^-$

Fragmentación post ionización

Produce normal que produce iones **meta-estables**

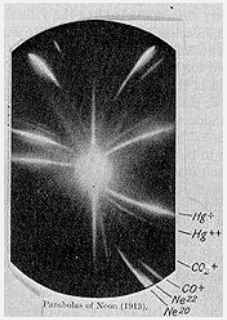
$CO_2^+ \rightarrow CO^+ + O\bullet$

Para el análisis de CO_2 se espera producir un cation radical $CO_2^+ \bullet$ con masa 44

Sin embargo, se encuentra un peak ancho con masa = 17.8.

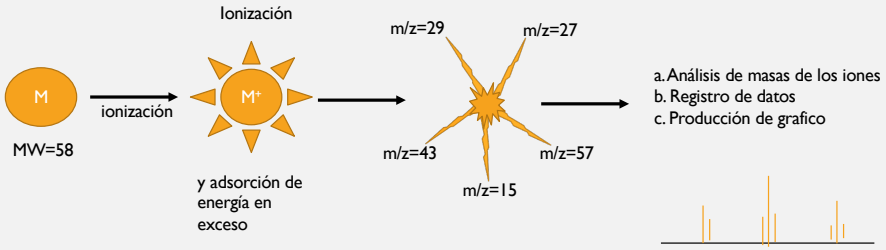
Este corresponde a CO+ con masa 28 el cual llega al detector con masa 17.8

$m^* = m_2^2/m_1$



Thompson & Aston, 1921 (wikipedia)

RELACIÓN M/Z



Modificado de Watson, 1997

SEPARACIÓN DE IONES

- Los iones provenientes de la fuente iónica son pasados mediante un magneto permanente o un electro magneto.
- El cuerpo magnético genera la deflexión de los iones separando los más pesados de los más livianos

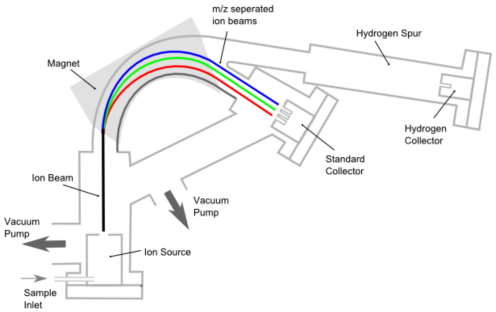
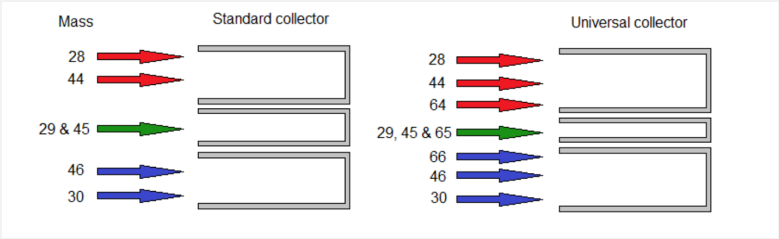


Figure 2-1: A schematic of the Sercon 20-22 IRMS

DETECTOR IÓNICO

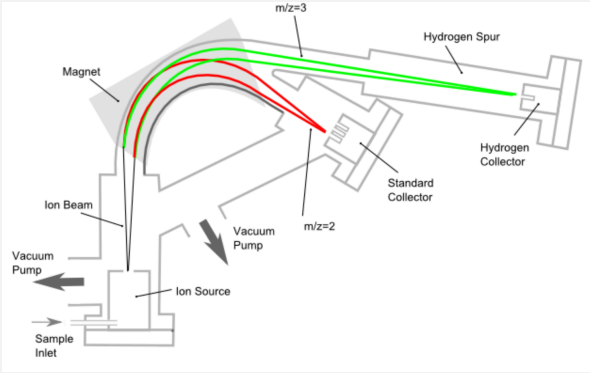
- En general los detectores ionicos de los IRMS de flujo continuo se concentran en N2 (masas 28, 29 y 30) y CO2 (masas 44, 45 y 46). Aunque también pueden incluir masas mayores como las de SO2 (masas 64,65 y66).



Sensores Faraday 20-22

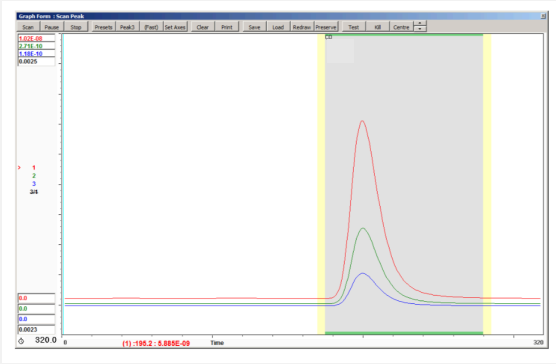
DETECTOR IÓNICO

Debido a que la separación de masas 3 y 2 es mayor para el análisis de dD se utiliza un detector faraday especial de tubo más largo con lo cual se logra medir la m/z = 3.

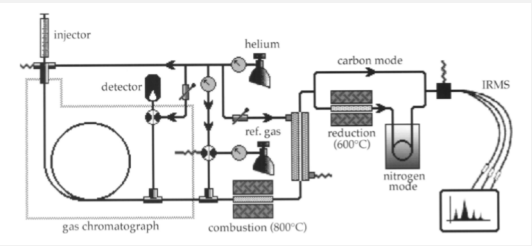


RELACIÓN M/Z

Espectro muestra masas
44, 45, 46 de CO2

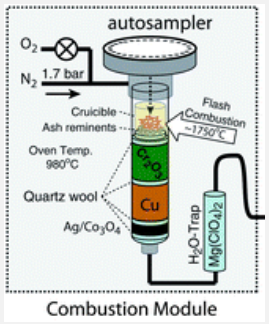


FUNCIONAMIENTO GENERALIZADO DE UN IRMS



W. Meier-Augenstein, 2004

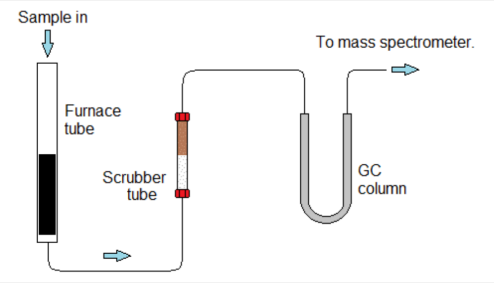
MÓDULOS DE PREPARACIÓN: COMBUSTIÓN



Balslev-Clausen, et al 2012

MÓDULO PREPARACIÓN: PIROLISIS

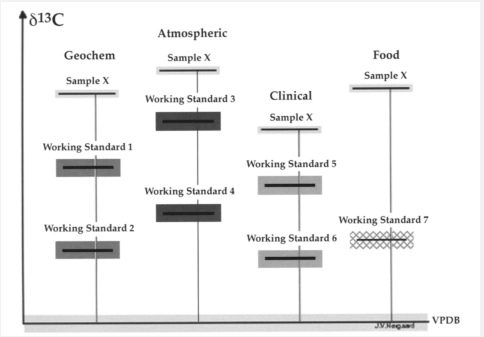
- Útil para el análisis de δD and $\delta^{18}O$ En este módulo el Hidrogeno es convertido a H2 y O2 a CO.



MÓDULO PREPARACIÓN: EQUILIBRACIÓN DE AGUA

ESTÁNDARES

- Primarios
- Secundarios
- In-house



Taylor et al., 2005