

**DISEÑO Y MONTAJE DE UN ANALIZADOR DE TIEMPO DE VUELO LINEAL
PARA EL ESTUDIO DE LA IONIZACIÓN MULTIFOTÓNICA EN MOLÉCULAS
ORGÁNICAS SIMPLES**

DIANA CATALINA PALACIO LOZANO

**UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER
FACULTAD DE CIENCIAS
ESCUELA DE FÍSICA
BUCARAMANGA
2012**

**DISEÑO Y MONTAJE DE UN ANALIZADOR DE TIEMPO DE VUELO LINEAL
PARA EL ESTUDIO DE LA IONIZACIÓN MULTIFOTÓNICA EN MOLÉCULAS
ORGÁNICAS SIMPLES**

DIANA CATALINA PALACIO LOZANO

Tesis para optar al título de Maestría en Física

Director

Dr. Enrique Mejía Ospino

Codirector

M.Sc. Rafael Cabanzo

UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER

FACULTAD DE CIENCIAS

ESCUELA DE FÍSICA

BUCARAMANGA

2012

*Para ese hermoso ángel
que me cuida desde el cielo
Te amo Papá*

AGRADECIMIENTOS

Mis más sinceros agradecimientos a aquellos que con su ayuda hicieron posible que este trabajo saliera delante de la mejor manera posible.

A mi director de tesis, el Dr. Enrique Mejía que estuvo siempre dispuesto a brindar los mejores consejos acorde a su experiencia y a realizar las correcciones más adecuadas de este trabajo. A mi codirector, M.Sc Rafael Cabanzo por permitirme trabajar en este grupo, ofrecerme este maravilloso tema de trabajo y brindarme su ayuda y consejo siempre que lo necesité.

Al profesor Jose Carlos Gutierrez de la escuela de Química y su grupo de trabajo quienes me brindaron sus consejos y colaboración. También al Dr. David Alejandro Miranda quién puso a nuestra disposición equipos indispensables en el desarrollo de este trabajo.

Al Ingeniero Samuel Alberto Jaimes por su gran ayuda en el desarrollo del software de adquisición, su gran colaboración y asesoría brindada durante este trabajo.

A toda mi familia, quienes aún en la distancia me brindaron toda su ayuda, y apoyo incondicional durante estos años de estudios.

A todos esos nuevos amigos que me han brindado un incondicional apoyo. Y por último y no menos importante, a aquellos administrativos y técnicos de la Universidad Industrial de Santander que me brindaron sus servicios.

CONTENIDO

INTRODUCCIÓN.....	- 15 -
1. FUNDAMENTOS DE LA ESPECTROMETRÍA DE MASAS.....	- 18 -
1.1 ANTECEDENTES.....	- 18 -
1.1.1 Analizadores de tiempo de vuelo (TOF).....	- 21 -
1.1.2 Ionización multifotónica	- 22 -
1.2 MARCO TEÓRICO	- 24 -
1.2.1 Absorción múltiple de fotones.....	- 24 -
1.2.2 Tratamiento teórico de los procesos multifotónicos para átomos	- 25 -
1.2.3 Teoría de la separación de masas por un TOF	- 30 -
1.2.4 Resolución de un espectrómetro de tiempo de vuelo.....	- 33 -
2. DESCRIPCIÓN DEL MONTAJE EXPERIMENTAL	- 40 -
2.1 SISTEMA DE ENTRADA DE LA MUESTRA	- 42 -
2.2 FUENTE DE IONES.....	- 42 -
2.2.1 Cámara de ionización	- 44 -
2.3 ANALIZADOR DE MASAS	- 44 -
2.3.1 Tubo de tiempo de vuelo	- 45 -
2.3.2 Resolución	- 46 -
2.4 SISTEMA DE DETECCIÓN	- 47 -
2.5 SISTEMA DE VACÍO.....	- 49 -
2.6 SISTEMA DE RECOLECCIÓN DE DATOS.....	- 51 -
2.7 PRUEBAS PRELIMINARES	- 52 -
2.7.1 Alineación del sistema	- 52 -
2.7.2 Registro y procesamiento de datos	- 53 -
3. DESCRIPCIÓN DEL MODELAMIENTO	- 57 -
3.1 DISEÑO Y CONSTRUCCIÓN DEL TUBO DE VUELO.....	- 57 -
3.2 MODELO DE LAS SIMULACIONES.....	- 60 -
3.2.1 Simulación de un sistema con distribución espacial inicial	- 60 -
$\Delta_1 = 0,1, 0,2, 0,3, \dots \Delta_2 = 0,2, 0,4, \dots$	- 62 -

3.2.2	Simulación de iones con distribución de la energía cinética inicial	- 62 -
3.2.3	Determinación del tiempo de vuelo esperado para los iones	- 63 -
3.2.4	Espectro simulado	- 63 -
4.	RESULTADOS Y DISCUSIÓN	- 65 -
4.1	RESULTADOS DE LA SIMULACIÓN DEL TIEMPO DE VUELO DE IONES EN EL TOF-MS-	65 -
4.1.1	Tiempo de vuelo de los iones según el potencial aplicado en las placas.....	- 65 -
4.1.2	Dispersión de la posición inicial de los iones	- 68 -
4.1.3	Dispersión de la energía inicial de los iones	- 71 -
4.2	RESULTADOS EXPERIMENTALES	- 73 -
4.2.1	Operación instrumental inicial	- 74 -
4.2.2	Reproducibilidad experimental.....	- 77 -
4.2.3	Calibración de los espectros de masas	- 79 -
4.2.4	Espectro de masas de la Acetona	- 81 -
4.2.5	Resolución de los espectros de Acetona.....	- 86 -
5.	CONCLUSIONES	- 91 -
6.	RECOMENDACIONES.....	- 92 -
	BIBLIOGRAFÍA.....	- 93 -
	ANEXOS	- 99 -

LISTA DE FIGURAS

FIGURA 1. ESQUEMA DE LAS POSIBLES TRANSICIONES ELECTRÓNICAS POR LA ABSORCIÓN DE MÚLTIPLES FOTONES	- 25 -
FIGURA 2. ANALIZADOR DE TIEMPO DE VUELO LINEAL CON UNA SOLA ETAPA DE ACELERACIÓN.	- 31 -
FIGURA 3 (A) TUBO DE VUELO CON UN CAMPO, (B) TUBO DE VUELO EN CONFIGURACIÓN DE DOBLE CAMPO [26].....	- 34 -
FIGURA 4. REPRESENTACIÓN ESQUEMÁTICA DE UN ESPECTRÓMETRO DE MASAS.	- 40 -
FIGURA 5. FOTO DEL ESPECTRÓMETRO DE MASAS CONSTRUIDO.....	- 41 -
FIGURA 6. SISTEMA DE ENTRADA DE LA MUESTRA.....	- 42 -
FIGURA 7. LÁSER Nd:YAG UTILIZADO EN EL MONTAJE EXPERIMENTAL.	- 43 -
FIGURA 8. CÁMARA DE IONIZACIÓN	- 44 -
FIGURA 9. ESQUEMA DEL TOF USADO, LONGITUD DE VUELO EFECTIVA DE APROXIMADAMENTE 1 M.....	- 45 -
FIGURA 10. PLACA DE MICROCANALES.	- 48 -
FIGURA 11. MICROCHANNEL PLATE EN CONFIGURACIÓN CHEVRON.	- 48 -
FIGURA 12. IMAGEN DEL DETECTOR USADO.....	- 49 -
FIGURA 13. (A) BOMBA TURBO-MOLECULAR, (B) BOMBA MECÁNICA.....	- 50 -
FIGURA 14. ESTADO DEL VACÍO EN EL SISTEMA CON EL TIEMPO.	- 51 -
FIGURA 15. SISTEMA DE RECOLECCIÓN DE DATOS.....	- 52 -
FIGURA 16. ALINEACIÓN DEL SISTEMA LÁSER – TUBO DE VUELO	- 52 -
FIGURA 17. INTERFACE DEL PROGRAMA TEK2002.	- 53 -
FIGURA 18. SEÑAL CUADRADA DE PRUEBA, DATOS TOMADOS DIRECTAMENTE DEL OSCILOSCOPIO.....	- 54 -
FIGURA 19. PROCESO DE DIGITALIZACIÓN USANDO LA INTERFACE GRÁFICA PARA LA SUMA DE 1000 ITERACIONES.....	- 54 -
FIGURA 20. SEÑAL SUMADA POR EL PROGRAMA (EN CUADRADOS) Y EN LÍNEA LA ÚLTIMA SEÑAL MULTIPLICADA POR 1000.	- 55 -
FIGURA 21. SEÑAL DEL RUIDO PRESENTE EN LA SEÑAL DEL PREAMPLIFICADOR.	- 56 -
FIGURA 22. DISTANCIA ENTRE PLACAS DEFLECTORAS DEL TUBO DE VUELO DEL MONTAJE EXPERIMENTAL.	- 58 -
FIGURA 23. ANALIZADOR TOF DISEÑADO EN EL PROGRAMA SIMION VISTA EN 3D.	- 59 -
FIGURA 24. VISTA EN EL PLANO XY DEL ANALIZADOR MODELADO EN EL PROGRAMA SIMION.....	- 59 -
FIGURA 25. ARREGLO DE POTENCIALES EN EL ANALIZADOR TOF MODELADO.....	- 60 -
FIGURA 26. VISTA DE LA TRAYECTORIA DE LOS IONES DESPUÉS DE LA APLICACIÓN DE POTENCIAL A LAS PLACAS.	- 66 -
FIGURA 27. TIEMPO DE VUELO DE LOS IONES CON DIFERENTES VOLTAJES APLICADOS A LAS PLACAS (A) BAJOS VOLTAJES, (B) MEDIOS VOLTAJES Y (C) ALTOS VOLTAJES. .	- 67 -
FIGURA 28. AJUSTE CUADRÁTICO DE LOS IONES ACELERADOS POR POTENCIALES DE 5 kV Y 4 kV.	- 68 -
FIGURA 29. DISTRIBUCIÓN DE IONES EN UN VOLUMEN GRANDE.....	- 69 -

FIGURA 30. DISTRIBUCIÓN DE IONES EN UN VOLUMEN PEQUEÑO, EN LA ESQUINA SUPERIOR SE ILUSTR A UNA AMPLIACIÓN DEL IÓN C^+ CON SU RESPECTIVO AJUSTE.	- 69 -
FIGURA 31. ESPECTROS TOF SIMULADOS PARA IONES CON DISTRIBUCIÓN DE ENERGÍA INICIAL (A) IONES DE ACETONA Y (B) IONES DE METANOL.	- 72 -
FIGURA 32. SEÑALES OBTENIDAS BAJO DISTINTAS CONFIGURACIONES EXPERIMENTALES PARA LA VERIFICACIÓN DE SEÑALES IÓNICAS.	- 75 -
FIGURA 33. ESPECTROS DE MASAS DE ACETONA A DIFERENTES PRESIONES.	- 76 -
FIGURA 34. ESPECTROS DE MASAS DE ACETONA.	- 78 -
FIGURA 35. ESPECTROS DE MASAS DE METANOL.	- 78 -
FIGURA 36. ESPECTROS DE MASAS DE ANTRACENO.	- 79 -
FIGURA 37. ESPECTRO DE MASAS DE ACETONA TOMADO CON VOLTAJE EN LAS PLACAS ACELERADORAS DE 4 kV Y 3 kV.	- 82 -
FIGURA 38. GRÁFICA DE LA MASA VS EL TIEMPO DE VUELO DE LOS IONES DE ACETONA PARA DISTINTOS VOLTAJES APLICADOS EN LAS PLACAS ACELERADORAS. LAS LÍNEAS PUNTEADAS SON LAS LÍNEAS DE AJUSTE CON INTERCEPTO $Y = 0$	- 85 -
FIGURA 40. ESPECTRO DE IONES DE ACETONA CON DISPERSIÓN INICIAL U_0 , SIMULADOS EN EL PROGRAMA SIMION.	- 89 -

LISTA DE TABLAS

TABLA 1. CARACTERÍSTICAS DE DISTINTOS MÉTODOS DE IONIZACIÓN USADOS COMÚNMENTE EN ESPECTROMETRÍA DE MASAS.....	- 19 -
TABLA 2. RESUMEN DE ALGUNAS CARACTERÍSTICAS DE ANALIZADORES DE MASAS [2].	- 20 -
TABLA 3. UNIDADES DE MEDIDA PARA EL TIEMPO DE VUELO.	- 36 -
TABLA 4. DESCRIPCIÓN DEL TAMAÑO DE LOS PARÁMETROS FIJOS.	- 57 -
TABLA 5. IONES DE LOS SISTEMAS MOLECULARES EN ESTUDIO.....	- 61 -
TABLA 6. DISTRIBUCIÓN EN VOLUMEN GRANDE.	- 61 -
TABLA 7. DISTRIBUCIÓN EN VOLUMEN PEQUEÑO.	- 62 -
TABLA 8. DISTRIBUCIÓN DE POSICIÓN Y ENERGÍA ESCOGIDO PARA LA DETERMINACIÓN DEL TIEMPO DE VUELO DE LOS IONES.....	- 63 -
TABLA 9. RESUMEN DE LOS RESULTADOS OBTENIDOS PARA LA ACETONA Y EL METANOL CON UNA DISTRIBUCIÓN ESPACIAL GRANDE Y UNA PEQUEÑA.....	- 70 -
*R = RESOLUCIÓN	- 71 -
TABLA 10. RESUMEN DE LOS RESULTADOS OBTENIDOS PARA LOS IONES DE ACETONA Y METANOL CON DISPERSIÓN DE LA ENERGÍA INICIAL.	- 73 -
TABLA 11. PARÁMETROS EXPERIMENTALES PARA LA VERIFICACIÓN INICIAL DE IONES.	- 74 -
TABLA 12. PARÁMETROS ESCOGIDOS PARA DIFERENTES PRESIONES.....	- 77 -
TABLA 13. CALIBRACIÓN ESPERADA SEGÚN LA ECUACIÓN 4.2.....	- 80 -
TABLA 14. PARÁMETROS EXPERIMENTALES USADOS PARA EL ESTUDIO DE ACETONA.	- 81 -
TABLA 15. RESUMEN DE LOS DATOS OBTENIDOS TRAS EL AJUSTE DE LOS ESPECTROS DE MASAS DE ACETONA (MUESTRA1).	- 83 -
*RESOLUCIÓN	- 83 -
TABLA 16. IONES ASOCIADOS A LOS ESPECTROS DE MASAS.	- 84 -
TABLA 17. ECUACIÓN DE AJUSTE DE LA GRÁFICA M VS EL TIEMPO DE VUELO DE LOS IONES- 84 -	- 84 -
TABLA 19. ENERGÍA INICIAL ESTIMADA DE LOS IONES DE ACETONA.	- 88 -
TABLA 20. COMPARACIÓN DEL ANCHO Y EL TOF EXPERIMENTAL Y SIMULADO EN SIMION.	- 89 -

LISTA DE ANEXOS

ANEXO A. RESULTADO DE LA SIMULACIÓN.....	- 99 -
ANEXO B. ESPECTROS DE MASA DE ACETONA.....	- 101 -
ANEXO C. RESULTADOS EXPERIMENTALES DE ESPECTROS DE MASA.-	102 -
ANEXO D. AJUSTE DE LOS ESPECTROS DE MASA	- 105 -
ANEXO E. RESULTADOS DE LOS IONES DE ACETONA.....	- 108 -

RESUMEN

Titulo: DISEÑO Y MONTAJE DE UN ANALIZADOR DE TIEMPO DE VUELO LINEAL PARA EL ESTUDIO DE LA IONIZACIÓN MULTIFOTÓNICA EN MOLÉCULAS ORGÁNICAS SIMPLES*

Autor: Diana Catalina Palacio Lozano **

Palabras claves: espectrometría de masas, analizador de tiempo de vuelo, placa de microcanales, ionización láser

Contenido:

Los espectrómetros de masas han sido de gran utilidad en el estudio de la masa, fórmula global y estructura molecular de prácticamente todo tipo de sustancias. El principio esencial de todo espectrómetro de masas es generar iones en forma gaseosa y separarlos mediante la aplicación de campos eléctricos o magnéticos según su relación carga/masa. El método de ionización y de análisis de los iones ha permitido realizar el estudio de prácticamente todo tipo de moléculas tanto orgánicas como inorgánicas en cualquiera de sus estados de agregación. Es común acoplar el método de ionización láser con analizadores de tiempo de vuelo ya que el análisis de las masas iónicas es más simple, son aparatos menos costosos y lo más importante, es posible estudiar un ilimitado rango de masas

En este trabajo un sistema de entrada de muestra tipo efusión, un láser de Nd:YAG y un analizador de tiempo de vuelo fueron acoplados para construir un espectrómetro de masas. Fue posible obtener espectros de masas de moléculas sencillas que son volátiles como la Acetona y el Metanol y sustancias sólidas que sublimen con facilidad como el Antraceno. La resolución obtenida en este equipo fue baja, sin embargo se estima que la pérdida de resolución es debida principalmente a la dispersión de la velocidad inicial de los iones, factor que podría ser corregido con la implementación de una fuente de entrada distinta a la usada en este trabajo.

* Trabajo de Grado

** Facultad de Ciencias, Escuela de Física, Director. Enrique Mejía Opino

ABSTRACT

Title: Design and analyzer LINEAR FLIGHT TIME TO STUDY THE multiphoton ionization into simple organic molecules *

Author: Diana Catalina Palacio Lozano**

Keywords: mass spectrometry, time of flight analyzer, microchannel plate, laser ionization

content:

Mass spectrometers have been useful in the study of the mass, global formula and molecular structure of virtually all types of substances. The basic principle of all mass spectrometer is generating gaseous ions and separate them by applying electrical or magnetic fields according to their charge / mass ratio. The method of ionization and ion analysis has allowed the study of virtually all types of organic and inorganic molecules in any state of aggregation.. It is common to couple the laser ionization method with time of flight analyzers because the ionic mass analysis is simpler, less expensive equipment and are most important, it is possible to study an unlimited mass range

In this work a sample inlet system type effusion, an Nd: YAG and a time of flight analyzer was coupled to a mass spectrometer construct. It was possible to obtain mass spectra of single molecules which are volatile such as acetone and methanol and solids which sublime easily as anthracene. The resolution obtained in this equipment was low, however it is estimated that the resolution loss is mainly due to the dispersion of the initial velocity of the ions, factor that could be corrected by implementing an input source different from that used in this work.

* Work Degree

** Faculty of Science, School of Physics, Director. I think Enrique Mejia

INTRODUCCIÓN

La historia de la espectrometría de masas comienza en 1913 con el trabajo de J. J. Thomson, quien propuso separar los iones de una sustancia según su relación carga-masa mediante la aplicación de campos eléctricos. Desde entonces, se han realizado una gran cantidad de trabajos con el objetivo de mejorar los sistemas que permiten ionizar la muestra y los sistemas de análisis y detección de los respectivos iones. Todos estos estudios han permitido que los espectrómetros de masas sean actualmente uno de los instrumentos universales para el análisis composicional de prácticamente todo tipo de sustancias y han posicionado a la espectrometría de masas como una de las herramientas más importantes en investigaciones de física atómica y molecular, química y biología [1].

En la actualidad se han desarrollado una amplia variedad de espectrómetros de masas, que se diferencian entre sí según su método de ionización, detección y el tipo de analizador de iones. Pese a esto, ningún espectrómetro de masa es superior a otro en todos los aspectos [2], de hecho se puede encontrar información complementaria haciendo uso de espectrómetros de masas con diferentes configuraciones. De esta manera, el espectrómetro de masas escogido para un análisis dependerá fuertemente de la aplicación particular requerida.

Los métodos de ionización más comunes son la ionización por impacto electrónico y la ionización química, sin embargo, estos métodos de ionización producen una fragmentación extensiva de las moléculas. Una forma de evitar el exceso de fragmentación se logró con el uso de láseres como fuentes de ionización, permitiendo además el estudio de nuevas áreas de investigación, entre las cuales se encuentra, el estudio de los procesos de absorción de múltiples fotones.

Una molécula puede ser ionizada y/o dissociada si absorbe múltiples fotones producto de su interacción con radiación láser de alta potencia. Si la absorción

multifotónica produce excitaciones entre los estados vibracionales del estado fundamental, este proceso es denominado disociación multifotónica (MPD) y normalmente es logrado utilizando fuentes láser con longitudes de onda en el infrarrojo (CO_2). Sin embargo, si el láser es capaz de producir excitación entre estados electrónicos, es posible obtener ionización y/o disociación de la molécula, proceso conocido como ionización/disociación multifotónica (MPID). Es común usar fuentes láser UV para estudiar procesos MPID [3].

El conocimiento del estado final de la molécula obtenido tras la excitación con radiación láser a la que se le puede variar la intensidad, longitud de onda y ancho del pulso ha permitido controlar activamente los estados moleculares de las especies en estudio, gracias a esto, la espectrometría de masas con fuentes de ionización láser ha sido de vital importancia en el control activo de las reacciones químicas.

Evidentemente uno de los principales objetivos en la espectrometría de masas es la generación de iones, sin embargo el método de análisis de iones juega igualmente un papel muy importante. En los últimos años se han desarrollado diversas técnicas capaces de separar iones según su relación carga/masa, entre estos se destacan: analizadores cuadrupolares, magnéticos, resonancia ciclotrónica de iones (ICR) y analizadores de tiempo de vuelo. Dependiendo del requerimiento específico en una tarea analítica particular cada método ofrece distintas ventajas y también presentan limitaciones específicas [4].

Para la espectrometría de masas donde el proceso de ionización se lleva a través de la absorción de múltiples fotones, los dispositivos de tiempo de vuelo poseen muchas características que los hacen especialmente importantes. Entre estas características se puede destacar que pueden mostrar un espectro de masas completo de iones creados tras un pulso láser, tienen, en teoría, un ilimitado

rango de masas y además son mecánica y eléctricamente mucho más simples que otros dispositivos de análisis [2].

En este trabajo se presenta el diseño y montaje de un espectrómetro de masas con analizador de tiempo de vuelo lineal, con el objetivo de estudiar la ionización multifotónica, de algunas especies moleculares sencillas. Además se presentan los espectros obtenidos mediante la simulación del tiempo de vuelo esperado para iones con diferentes distribuciones espaciales y energéticas, simulaciones hechas a través del programa SIMION versión 7.0.

El trabajo se presenta en cuatro capítulos de la siguiente forma: en el primer capítulo se destacan primero algunos antecedentes relevantes de la técnica de espectrometría de masas y se desarrollan algunos aspectos teóricos importantes que pretenden explicar los procesos de absorción multifotónica y la dependencia de la resolución de los TOF-MS (espectrómetros de masas con analizador de tiempo de vuelo) con respecto a los distintos parámetros experimentales.

En el segundo capítulo se detalla el montaje experimental realizado, las pruebas preliminares realizadas y la correspondiente alineación del equipo. En el tercer capítulo se describe el diseño del tubo de vuelo en el programa SIMION Versión 7.0 y las condiciones experimentales simuladas, es decir, la distribución espacial, la distribución de energía y el voltaje de las placas.

Finalmente, en el cuarto capítulo se discutirán los resultados obtenidos de las simulaciones hechas por el programa SIMION versión 7.0 además de los espectros de masas obtenidos para Acetona, Metanol y Antraceno en el sistema experimental implementado.

1. FUNDAMENTOS DE LA ESPECTROMETRÍA DE MASAS

El principio esencial de todo espectrómetro de masas es generar iones en forma gaseosa y separarlos mediante la aplicación de campos eléctricos o magnéticos según su relación carga/masa. El método de ionización y de análisis de los iones ha permitido realizar el estudio de prácticamente todo tipo de moléculas tanto orgánicas como inorgánicas en cualquiera de sus estados de agregación. A continuación se describe la técnica y sus antecedentes.

1.1 ANTECEDENTES

Los primeros estudios que demostraron la existencia de partículas que podían ser deflecionadas por campos eléctricos y magnéticos datan de los años 80'. El primero fue hecho por Eugen Goldstein en 1886 quién mostró la existencia de un nuevo tipo de radiación, según se pudo concluir, ésta no era más que partículas cargadas positivamente [5, 6]. Por su parte Wilhelm Wien, demostró en 1898 que estas cargas positivas podían ser deflecionadas tras la superposición de campos eléctricos o magnéticos [7].

Estos dos importantes descubrimientos fueron la inspiración de Sir Joseph J. Thomson [7] quién en 1913 inventó el primer espectrómetro de masas. Aunque en un principio estos instrumentos fueron de vital importancia en el estudio de isótopos, la comercialización de estos instrumentos en los años 40's permitió ampliar el campo de aplicación de esta técnica para estudiar sustancias orgánicas. Desde entonces, la espectrometría de masas ha sido de gran utilidad en el estudio de la masa molecular y estructura molecular de prácticamente todo tipo de sustancias tanto orgánicas como inorgánicas.

Gracias a los avances tecnológicos han proliferado una gran variedad de instrumentos, metodologías de ionización y tipos de analizadores. Pese a la

diferencia existente entre las diversas técnicas, todos los espectrómetros de masas comparten un conjunto de elementos los cuales se pueden enumerar como sigue (1) problema a tratar, (2) estrategia de medición, (3) recolección /preparación/separación de la muestra, (4) modo de ionización, (5) manipulación de los iones, (6) detección, (7) recolección de datos e (8) interpretación [8, 9].

Los espectrómetros se pueden clasificar según el tipo de fuente de ionización y el tipo de analizador de iones. En las tablas 1 y 2 [7, 9] se muestran las características principales de las técnicas de ionización y los analizadores de masas más utilizadas actualmente.

Tabla1. Características de distintos métodos de ionización usados comúnmente en espectrometría de masas.

<i>Técnica De ionización</i>	<i>Naturaleza del analito</i>	<i>Introducción de muestra</i>	<i>Rango de masas</i>	<i>Breve descripción</i>
Impacto electrónico (EI)	Volátiles; térmicamente estables	Cromatografía de gases	<1000 Da	Método duro: principalmente fragmentación de iones
Ionización química (CI)	Volátiles; térmicamente estables	Cromatografía de gases	<1000 Da	Método suave; ión molecular
Bombardeo de átomos rápidos (FAB)	Componentes órgano-metalicos	Cromatografía de líquidos; entrada directa	<5000 Da para un rango óptimo	Método suave, requiere matriz
Continuación de la Tabla 1				
<i>Técnica De ionización</i>	<i>Naturaleza del analito</i>	<i>Introducción de muestra</i>	<i>Rango de masas</i>	<i>Breve descripción</i>
Ionización/De- sorción láser asistida por matriz	Biomoléculas (proteínas, DNA, entre otros)	La muestra es cocrystalizada en una matriz	Puede ir más allá de los 500.000	Método muy suave

Técnica De ionización	Naturaleza del analito	Introducción de muestra	Rango de masas	Breve descripción
(MALDI)			Da	
Ionización por electrospray(ESI)	Componentes orgánicos e inorgánicos	Muestra en solución	Desde muy bajas a muy altas	Método muy suave

Tabla2. Resumen de algunas características de analizadores de masas [2].

Analizador de masas	Rango de masas	Res.*	Ventajas	Desventajas
Sector magnético	1-15.000m/z	10^2-10^5	Alta resolución	Baja sensibilidad Costoso
Cuadrupolar	1-5.000m/z	10^3-10^4	Fácil de usar Poco costoso Alta sensibilidad	Baja resolución Bajo rango de masas
Trampa de iones	1-5000m/z	10^3-10^4	Poco costoso Alta sensibilidad Tandem MS (MS ⁿ)	Bajo rango de masas
Tiempo de vuelo	Ilimitado	10^3-10^4	Alto rango de masas Diseño simple	Baja resolución
Resonancia ciclotrónica de iones	Superior a 70KDa	10^4-10^6	Alta resolución y rango de masas	Alto costo Alto conocimiento técnico

*Resolución

Las aplicaciones de los espectrómetros de masas incluyen: análisis de polímeros [10], biopolímeros, ciencias ambientales [11], análisis DNA y RNA [12], estudios de hidrocarburos [13-15], lípidos no volátiles [16], laboratorios clínicos, donde ha sido posible identificar biomoléculas en muestras complejas incluyendo péptidos, proteínas y oligosacáridos mediante el uso de un MALDI-TOF-Ms [17, 18], etc.

1.1.1 Analizadores de tiempo de vuelo (TOF)

El primer analizador de tiempo de vuelo usado para obtener espectros de masas fue construido por A. E. Cameron y D. F. Eggers en 1948 [19]. Este constaba de una fuente de iones pulsada, una región de deriva (región libre de campo eléctrico) y un oscilógrafo como fuente de detección. Sin embargo la resolución del equipo fue extremadamente baja, debido entre otras cosas, a la falta de tecnología en la capacidad de detección de iones (el tiempo de llegada de los iones es de unos cuantos microsegundos). Este impedimento llevó al desarrollo de otros tipos de analizadores (magnéticos y cuadrupolares, entre otros) que rápidamente superaron la resolución y sensibilidad del TOF (de sus siglas en inglés, Time of flight). Pese a esto, los TOF siguieron siendo los elementos de análisis más simples, menos costosos y lo más importante, capaces de estudiar un ilimitado rango de masas.

La primera publicación de un TOF con resolución significativa (alrededor de 50) aparece en 1953 [20]. La cual fue seguida por una serie de publicaciones que reportan una resolución de 100 donde se pudieron resolver todos los isótopos del Xenón [21-24]. En adelante, se llevaron a cabo múltiples trabajos enfocados en el mejoramiento de la resolución de los TOF [25-28]. Los resultados más importantes en este tema se llevaron a cabo en 1955 por Wiley y McLaren, quienes mostraron que la longitud efectiva de la región de deriva y la dispersión de energía inicial de la muestra afectan de manera significativa la resolución de la técnica [26].

La baja resolución de los TOF-MS causada por la dispersión inicial de la posición y velocidad de los iones llevó al desarrollo de importantes avances en la instrumentación. El primero de estos avances y quizás el más importante vino tras el desarrollo de la técnica de Ionización/Desorción láser asistida con matriz (MALDI). La naturaleza pulsada del láser y el hecho de que la matriz disminuye en gran medida los efectos de “*turnaround time*” que se da en las moléculas tras una

ionización convencional permitieron un perfecto acoplamiento entre TOF y MALDI con características excepcionales en el análisis de masas de una gran variedad de especies moleculares.

Otro gran avance se logró tras la utilización del TOF con espejos iónicos o reflectrones que compensan, al menos en gran parte, el ensanchamiento de energía de los iones que llegan al detector con la misma relación m/q . Adicionalmente el avance en electrónica digital estimuló el uso de esta técnica en una amplia variedad de aplicaciones.

1.1.2 Ionización multifotónica

La ionización multifotónica (MPI) es un proceso en el que un átomo o molécula es ionizada tras la absorción de dos o más fotones. La probabilidad de absorción de múltiples fotones es muy débil [29] y fue prácticamente imposible su verificación experimental con las fuentes de fotones existentes antes de los años 60's.

La ionización por absorción de un único fotón fue reportada por primera vez en 1929 por Dichburn y Arnot [30] cuando el vapor de potasio fue irradiado con la emisión de un arco de hierro que pasaba a través de las ventanas de cuarzo de un espectrómetro de masas con analizador de sector magnético. Aunque diversos trabajos continuaron esta línea de investigación, la complejidad experimental requerida, los bajos niveles de señal, la necesidad de un ultra alto vacío y los altos costos fueron las principales desventajas de este tipo de ionización.

La utilización de fuentes láser en 1970 mostró que las desventajas de la anterior técnica de ionización podían ser ampliamente superadas ya que la vida media de los estados intermedios de las moléculas es algunas veces del orden de la duración del pulso láser, lo que permite la ionización por absorción secuencial de múltiples fotones (MPI) incrementando fuertemente la señal iónica resultante.

Las primeras publicaciones referentes al uso de MPI como un dispositivo espectroscópico aparecen a mediados de 1970, una de estas por Johnson quién reportó el espectro MPI de NO y Benceno [31] y casi simultáneamente Pretty y Dalby reportaron el espectro MPI de I₂ [32].

Otros pioneros en la ionización multifotónica fueron Bereshetskaya y su grupo [33] quienes reportaron MPI y fragmentación de H₂ usando un láser de Nd:glass que producía fotones de 1.06μm, pese a la baja resolución provista por el analizador de tiempo de vuelo usado en su trabajo fue posible discernir entre H₂⁺ y H⁺. Chin reportó en 1971 el uso de radiación láser proveniente de un láser de rubí para estudiar la multifotoionización de I₂, CCl₄ y D₂O con un espectrómetro de masas de tiempo de vuelo [34].

El objetivo principal de los primeros trabajos en MPI, además de su uso como una invaluable técnica espectroscópica, fue describir el camino mediante el cual la molécula puede absorber múltiples fotones simultáneamente cuando están expuestas a radiación de alta intensidad generada por un láser pulsado y enfocado, tema que sigue siendo objeto de estudio.

Actualmente las fuentes más comunes para ionizar son aquellas cuyos pulsos son generados en la escala de nanosegundos, con una densidad de potencia del orden de GW/cm², lo que es suficiente para ionizar o disociar una gran cantidad de moléculas [35-38]. También se ha vuelto común realizar estudios utilizando fuentes láser con pulsos en escala de picosegundos permitiendo con esto alcanzar densidades de energía aún más grandes [1, 39].

Cabe resaltar la gran importancia que tiene actualmente el uso de la espectroscopía de absorción multifotónica en conjunto con la espectrometría de masas como una poderosa técnica analítica.

1.2 MARCO TEÓRICO

1.2.1 Absorción múltiple de fotones

Los distintos procesos multifotónicos que pueden tener lugar tras la absorción de múltiples fotones pueden ocurrir de modo secuencial o concertado. En la figura 1a se describe un proceso de tipo secuencial (resonante) de dos fotones, en este tipo de proceso dos fotones de energía $h\nu_1$ excitan al sistema primero al estado $|k\rangle$ y después al estado $|m\rangle$. En un proceso concertado (no resonante), figura 1b, los fotones de energía $h\nu_1$ no tienen, individualmente, la energía suficiente para alcanzar el estado estacionario intermedio $|k\rangle$, pero dos de ellos sí pueden llegar al estado $|m\rangle$.

Además, la absorción múltiple de fotones puede llevar a la fragmentación de una molécula por dos mecanismos distintos [40, 41]. Primero la molécula puede absorber un número de fotones de manera secuencial o concertada para alcanzar un estado excitado por debajo del nivel de disociación, si la duración del pulso láser es mayor que la vida media del estado entonces la molécula se fragmenta en fracciones neutras. Dependiendo de la intensidad del láser estos fragmentos pueden absorber fotones adicionales con su subsecuente ionización. Este proceso es conocido como disociación seguida por ionización (DI). Pero si el pulso es mucho más corto que el tiempo de vida media del estado disociativo, entonces la velocidad de bombeo puede ser lo suficientemente alta para alcanzar los niveles de ionización de la molécula, finalmente estos iones pueden absorber más fotones produciendo su fragmentación. Este proceso es conocido como ionización seguido por disociación (ID). Pese a que ambos mecanismos compiten, el mecanismo ID es más dominante cuando el ancho del pulso láser es más corto [41].



Figura 1. Esquema de las posibles transiciones electrónicas por la absorción de múltiples fotones

Uno de los primeros trabajos realizados en el estudio del mecanismo ID y DI es el trabajo de Gadaken et al [41], en el que se analizan los productos obtenidos del CH_3I al ser expuesto a procesos de multifotoionización.

1.2.2 Tratamiento teórico de los procesos multifotónicos para átomos

El tratamiento teórico de los procesos multifotónicos suele llevarse a cabo mediante teoría semiclásica, es decir, se aborda el sistema de estudio de forma cuántica, mientras los campos externos (en este caso radiación electromagnética) de forma clásica. Este tratamiento permite determinar las amplitudes de probabilidad de los procesos multifotónicos. Para ello, supondremos que es válida la aproximación dipolar, de modo que el campo eléctrico de la radiación solo depende del tiempo.

Suponiendo un sistema cuyo hamiltoniano esté dado por la siguiente expresión:

$$H = H_0 + V(t) \quad (1.1)$$

Donde H_0 es el Hamiltoniano del sistema no perturbado y $V(t)$ es la perturbación que depende del tiempo. Se debe entonces resolver la siguiente ecuación de onda dependiente del tiempo:

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \Psi(t) = [H_0 + V(t)] \Psi(t) \quad (1.2)$$

Donde las funciones propias correspondientes se pueden describir de la siguiente manera:

$$\Psi(t) = e^{-iH_0 t/\hbar} \psi(t) \quad (1.3)$$

Si se sustituye (1.3) en (1.2) se obtiene la ecuación de onda a solucionar, es decir:

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \psi(t) = \hat{V}(t) \psi(t) \quad (1.4)$$

Donde

$$e^{iH_0 t/\hbar} V(t) e^{-iH_0 t/\hbar} = \hat{V}(t) \quad (1.5)$$

Asumiendo también que la energía del sistema no perturbado, $\hbar\omega_j$, es conocida, es decir:

$$H_0 |j\rangle = \hbar\omega_j |j\rangle \quad (1.6)$$

Entonces los elementos de matriz de $\hat{V}(t)$ son descritos según la ecuación (1.7)

$$\langle j | \hat{V}(t) | i \rangle = e^{i(\omega_j - \omega_i)t} \langle j | V(t) | i \rangle \quad (1.7)$$

Si se resuelve la ecuación (1.4) para un estado inicial $|i\rangle$ se obtiene que:

$$\psi(t) = |i\rangle - \frac{i}{\hbar} \int V(t_1) \psi_i(t_1) dt_1 \quad (1.8)$$

Para resolver la amplitud de transición desde el estado inicial $|i\rangle$ hasta el estado final $|f\rangle$ se define el operador de amplitud como la proyección sobre el estado final arbitrario, es decir:

$$\psi_f(t) = A(t)|i\rangle \quad (1.9)$$

Y si se reemplaza (1.9) en (1.8), es posible escribir A(t) en la siguiente forma:

$$A(t) = 1 + \frac{i}{\hbar} \int_{-\infty}^t V(t_1) A(t_1) dt_1 \quad (1.10)$$

Uno de los métodos para resolver la ecuación (1.10) es por medio de iteraciones, lo que lleva a:

$$A(t) = 1 + \sum_{N=1}^{\infty} A^{(N)}(t) \quad (1.11)$$

El término de orden 1 corresponde a:

$$A^{(1)}(t) = -\frac{i}{\hbar} \int_{-\infty}^t V(t_1) dt_1 \quad (1.12)$$

El de segundo orden sería:

$$A^{(2)}(t) = \left(-\frac{i}{\hbar}\right)^2 \int_{-\infty}^t V(t_1) dt_1 \int_{-\infty}^t V(t_2) dt_2 \quad (1.13)$$

En forma general un término de orden N será descrito por:

$$A^{(N)}(t) = \left(-\frac{i}{\hbar}\right)^N \int_{-\infty}^t V(t_1) dt_1 \int_{-\infty}^t V(t_2) dt_2 \dots \int_{-\infty}^t V(t_N) dt_N \quad (1.14)$$

Sin embargo, si la interacción es débil es posible truncar la iteración $A^{(N)}$ hasta el término que sea conveniente y obtener así la aproximación deseada.

La amplitud de transición desde el estado inicial hasta el final, $\langle f | \psi_i(t) \rangle$, puede ser hallada también si se resuelve $\langle f | A(t) | i \rangle$, para esto, es necesario definir de manera concreta la interacción $V(t)$ de el sistema a estudiar. Al ser esta interacción de tipo electromagnética, es conveniente definir la siguiente interacción:

$$\hat{V}(t) = e^{iH_0 t/\hbar} (E(t) \cdot D) e^{-iH_0 t/\hbar} \quad (1.15)$$

Donde:

$$E(t) = \frac{E}{2} e^{i\omega t} + \frac{E^*}{2} e^{-i\omega t} \quad (1.16)$$

Y D es el operador del dipolo del átomo.

Al resolver la probabilidad de transición de primer orden es obtenida la amplitud de probabilidad de transición de absorción y emisión de un fotón, lo cual ya es bastante conocido. Sin embargo cabe preguntar cómo cambia la amplitud de probabilidad tras desarrollar el término de segundo orden. Para hallar esta amplitud se debe desarrollar la siguiente ecuación:

$$\langle f | A^{(2)}(t) | i \rangle = \left(\frac{i}{\hbar} \right)^2 \left[\int_{-\infty}^t \langle f | e^{iH_0 t_1/\hbar} (E(t) \cdot D) e^{-iH_0 t_1/\hbar} | i \rangle dt_1 \int_{-\infty}^{t_1} \langle f | e^{iH_0 t_2/\hbar} (E(t) \cdot D) e^{-iH_0 t_2/\hbar} | i \rangle dt_2 \right] \quad (1.17)$$

Donde se ha reemplazado el valor de la interacción en la ecuación de la aproximación de segundo orden del operador amplitud $A(t)$ (ver ecuación 1.13). Partiendo de la ecuación anterior, se calcula el valor medio del operador de amplitud $A^{(2)}$ para una transición entre los estados $\langle f | y | i \rangle$, es decir:

$$\begin{aligned}
\langle f | A^{(2)} | i \rangle = & 2\pi i \left(\frac{1}{\hbar} \right)^2 \left\{ \delta(\omega_i - \omega_f + 2w) \sum_j \frac{\left(\frac{E}{2} \right) \langle f | D_\lambda | j \rangle \left(\frac{E}{2} \right) \langle j | D_\lambda | i \rangle}{\omega_i + w - \omega_j} + \right. \\
& + \delta(\omega_i - \omega_f) \left[\sum_j \frac{\left(\frac{E^*}{2} \right) \langle f | D_\lambda | i \rangle \left(\frac{E}{2} \right) \langle j | D_\lambda | i \rangle}{\omega_i - w - \omega_j} \right] + \\
& + \delta(\omega_i - \omega_f) \left[\sum_j \frac{\left(\frac{E}{2} \right) \langle f | D_\lambda | j \rangle \left(\frac{E^*}{2} \right) \langle j | D_\lambda | i \rangle}{\omega_i - w - \omega_j} \right] + \\
& \left. + \delta(\omega_i - \omega_f - 2w) \sum_j \frac{\left(\frac{E^*}{2} \right) \langle f | D_\lambda | j \rangle \left(\frac{E^*}{2} \right) \langle j | D_\lambda | i \rangle}{\omega_i + w - \omega_j} \right\} \quad (1.18)
\end{aligned}$$

Donde se ha escogido una polarización de la onda incidente, de manera que:

$$D_\lambda = \varepsilon_\lambda \cdot D \quad (1.19)$$

Para interpretar los resultados de la ecuación (1.18) se hace un análisis de las funciones delta de cada uno de sus términos.

En el primer término, la función $\delta(\omega_i - \omega_f + 2w)$ es distinta de cero si $\omega_f = \omega_i + 2w$ esto indica que para alcanzar el estado final, f , es necesario que el sistema absorba dos fotones. Igualmente el último término tiene una amplitud distinta de cero siempre que $\omega_f = \omega_i - 2w$, esto es, si emite dos fotones.

Finalmente, las expresiones dos y tres de la ecuación (1.18) tienen una amplitud distinta de cero siempre que $\omega_f = \omega_i$, esto implica una transición entre los

estados $|f\rangle$ y $|i\rangle$, que se encontrarían en este caso degenerados debido a los efectos del campo de radiación.

La probabilidad de transición multifotónica entre los dos estados final e inicial se puede calcular con el cuadrado del módulo de la correspondiente amplitud de transición, es decir:

$$P_{i \rightarrow f}^{(n)} = \left| \langle f | A^{(2)}(t) | i \rangle \right|^2 \quad (1.20)$$

Sin embargo se puede resolver de una manera más simple la probabilidad de absorción de dos fotones si se tiene en cuenta una fuente de radiación coherente, es decir, una fuente láser. En general, se ha encontrado que la probabilidad de absorción de múltiples fotones aumenta con la intensidad de la fuente de fotones e igualmente, la probabilidad de absorber un número n de fotones decae en cuanto n sea mayor. Es decir, la probabilidad de absorción de tres fotones será mucho menor que la probabilidad de absorción de dos fotones [42]

1.2.3 Teoría de la separación de masas por un TOF

En la figura 2, se ilustra un versión simple de un tubo de vuelo, en éste los iones son acelerados mediante un campo eléctrico uniforme, E y viajan a una velocidad constante en una región libre de campo (región de deriva) hasta alcanzar el detector. A continuación se llevará a cabo una breve descripción matemática del modelo usado para relacionar el tiempo de llegada de los iones con m/q [41].

En un campo eléctrico uniforme E la fuerza que experimenta una partícula está dada por:

$$F = Eq \quad (1.21)$$

Donde q es la carga eléctrica. Se sabe también que:

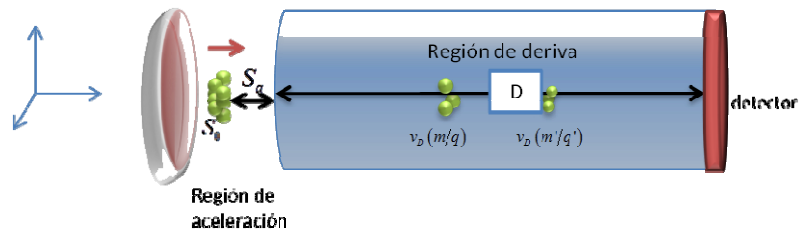


Figura 2. Analizador de tiempo de vuelo lineal con una sola etapa de aceleración.

$$F = ma \quad (1.22)$$

Igualando las ecuaciones (1.21) y (1.22) se puede deducir (ecuación 1.23) que la aceleración de los iones dependerá de su relación carga/masa (m/q).

$$a = \frac{Eq}{m} \quad (1.23)$$

Como la aceleración es constante:

$$a = \frac{dv}{dt} \rightarrow v = \int (Eq/m) dt \quad (1.24)$$

De esta manera, el tiempo (t_s) que tarda en acelerarse a los iones de v_0 a v_D es:

$$t_s = \frac{v - v_0}{E} \left(\frac{m}{q} \right) \quad (1.25)$$

La relación existente entre la velocidad de deriva y el voltaje de aceleración (V) es:

$$qV = qEs_a \quad (1.26)$$

$$qEs_a = \frac{1}{2}mv_D^2 \quad (1.27)$$

Donde s_a es la distancia promedio desde la posición inicial (s_0) hasta la región de deriva (ver figura 2) es la posición, la velocidad en la región de deriva es:

$$v_D = \sqrt{\frac{2qEs_a}{m}} \quad (1.28)$$

Y el tiempo de deriva es:

$$t_D = D/v_D \quad (1.29)$$

$$t_D = \frac{D}{\sqrt{2qV/m}} \quad (1.30)$$

Donde D es la distancia efectiva de vuelo. El tiempo de vuelo total en un TOF es:

$$TOF = t_s + t_D \quad (1.31)$$

Si se considera que los iones tienen una componente de la velocidad inicial en el eje del tubo de v_0 , el tiempo total se puede escribir como:

$$T = \frac{v_1 - v_0}{a} + \frac{D}{v_1} \quad (1.32)$$

Donde,

$$v_1 = (v_0^2 + 2as_0)^{1/2} \quad (1.33)$$

Dado que a es la aceleración dada por la ecuación 1.23, se puede observar que, el tiempo de vuelo depende de la relación m/q de los iones si el potencial aplicado a las placas es positivo. De manera que los iones “más livianos” (según su relación m/q) llegarán con un tiempo menor que aquellos iones más “pesados”.

Cabe notar que las relaciones anteriormente descritas aplican para tubos de vuelo con una única región de aceleración, sin embargo, es posible obtener resoluciones mayores si el tubo de vuelo cuenta con dos o más regiones de aceleración como se verá mas adelante.

1.2.4 Resolución de un espectrómetro de tiempo de vuelo

Si todos los iones fueran formados en un plano paralelo a la fuente y tuvieran una energía inicial cero, el tiempo de vuelo de los iones sería el mismo para todos los iones que tengan la misma relación m/q , y la resolución solo estaría limitada por equipo de detección [26]. Sin embargo, en la práctica se produce un ensanchamiento temporal de los picos debido a los siguientes factores:

- i.* Distribución de la energía cinética inicial.
- ii.* Distribución de la posición de formación de los iones antes de la aceleración.
- iii.* campos eléctricos no ideales.
- iv.* Colisiones entre partículas.
- v.* Tiempo de respuesta del sistema de detección y las diferentes incertidumbres experimentales.

Los dos primeros factores fueron estudiados por primera vez por Wiley-McLaren en 1955 y, a partir de entonces, se han realizado múltiples trabajos con el objetivo de maximizar la resolución de los equipos TOF-MS [25,27, 43]. Actualmente se sabe que tanto la distribución espacial inicial como la distribución de la energía inicial de los iones son los factores de ensanchamiento temporal más importantes como se discutirá a continuación.

- **Distribución espacial inicial**

La variación de la posición de los iones se debe a tres factores principales: el tamaño finito del haz láser en su punto focal, la posición de los iones tras el

proceso de ablación láser y colisiones entre las partículas. A continuación se llevará a cabo una breve descripción teórica del ancho temporal esperado para iones con una distribución espacial inicial.

Como se ve en la figura 3-a, tres iones con una misma masa son formados y acelerados en la región s . Tras la ionización, los iones adquieren posiciones $s_0+\Delta s$, s_0 y $s_0-\Delta s$, esta diferencia entre sus posiciones iniciales, sumado a que cada ión “sentirá” un valor de campo proporcional a la distancia a las placas, produce un ensanchamiento del tiempo de llegada de los iones al detector.

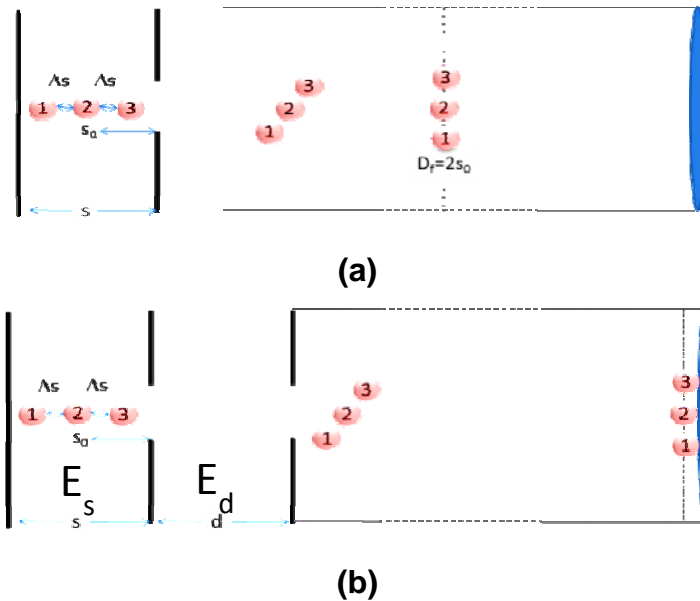


Figura 3 (a) Tubo de vuelo con un campo, **(b)** Tubo de vuelo en configuración de doble campo [26].

Las desviaciones en el tiempo de vuelo, $\Delta T = T(s_0) - T(\bar{s}_0)$, pueden ser escritas en una serie de Taylor como se muestra a continuación [25,26]:

$$\Delta T_{\Delta s} = \sum_{n=1}^{\infty} \left(\frac{d^n T}{ds^n} \right) \frac{(\Delta s)^n}{n!} \quad (1.34)$$

Ya que cada ión adquiere una velocidad distinta, hay un punto donde los iones que viajan a mayor velocidad alcanzan a aquellos con una velocidad menor, este punto es llamado “punto de enfoque espacial”. El “primer orden” del punto de enfoque se logra cuando $dT/ds = 0$ y el “segundo orden” cuando las primeras dos derivadas son iguales a cero.

Si el tiempo total de vuelo de los iones se puede expresar por la ecuación 1.32 cuando $v_0 = 0$, entonces, la primera derivada se hace cero sí $D = 2s_0$. Es decir, cuando la velocidad inicial de los iones es igual a cero, el punto focal en un tubo con una sola región de aceleración depende exclusivamente de la geometría del tubo de vuelo. Sin embargo, este punto de enfoque es tan corto (unos 100mm) que se hace poco viable la ubicación del detector en este punto [44].

Es posible lograr una mejor resolución espacial si se extiende la longitud donde se produce el punto de enfoque espacial, para esto se utiliza una configuración de doble campo. En este tipo de dispositivos los iones son creados en la región de ionización (s) y son acelerados por campos eléctricos uniformes, E_s y E_d (ver figura 3b).

La energía total adquirida por un ión en uno de estos dispositivos se puede escribir como:

$$U = U_0 + qsE_s + qdE_d \quad (1.35)$$

Donde U_0 es la energía inicial de los iones, s es la distancia entre las dos primeras placas, d es la distancia entre la segunda y tercera placa. El tiempo total que le toma a cada ión en llegar a las placas detectoras es:

$$T(U_0, s) = T_s + T_d + T_D \quad (1.36)$$

Partiendo de la ecuación 1.24,

$$v = v_o + \left(\frac{E_s q}{m} \right) t \quad (1.37)$$

La distancia total recorrida de los iones se puede expresar como:

$$s = \int v dt = s_o + v_o t + \frac{1}{2} \left(\frac{E_s q}{m} \right) t^2 \quad (1.38)$$

Teniendo en cuenta que la velocidad inicial de los iones en la región de ionización es $v_o = \sqrt{2U_o/m}$ y despejando el tiempo de la ecuación 1.32, se obtiene que:

$$t_s = 1.02 \frac{(2m)^{1/2}}{qE_s} \left[(U_o + q_s E_s)^{1/2} \pm (U_o)^{1/2} \right] \quad (1.39)$$

De manera similar:

$$t_d = 1.02 \frac{(2m)^{1/2}}{qE_d} \left[(U)^{1/2} - (U_o + q_s E_s)^{1/2} \right] \quad (1.40)$$

La velocidad adquirida por los iones en la región de deriva se puede escribir como:

$$v_D = \sqrt{\frac{2U}{m}} \quad (1.41)$$

Ya que $t_D = D/v_D$ entonces, el tiempo en la región libre de campo (D) es:

$$t_D = 1.02 \frac{(2m)^{1/2} D}{2U^{1/2}} \quad (1.42)$$

La constante 1,02 es una constante de proporcionalidad para hacer uso de las unidades descritas en la tabla 3.

Tabla 3. Unidades de medida para el tiempo de vuelo.

Distancias	cm
Campo Eléctrico	V/cm
Energía	eV
Masa	uma
tiempo	μs

Ya que no es posible determinar con exactitud la energía inicial de los iones, es conveniente considerar el caso de iones con una energía inicial cero y una posición inicial s_0 , de manera que el tiempo total de vuelo de los iones (ecuación 1.36) se puede simplificar de manera significativa como se puede ver en la siguiente ecuación:

$$T(0, s_0) = 1,02 \left(\frac{m}{2U_t} \right)^{1/2} \left(2k_0^{1/2} s_0 + \frac{2k_0^{1/2}}{k_0^{1/2} + 1} d + D \right) \quad (1.43)$$

Donde:

$$U_t = q s_0 E_s + q d E_d \quad (1.44)$$

$$k_0 = \frac{s_0 E_s + d E_d}{s_0 E_s} \quad (1.45)$$

La condición de enfoque para este tipo de configuración se cumple siempre que:

$$D = 2s_0 k_0^{3/2} \left(1 - \frac{1}{k_0 + k_0^{1/2}} \frac{d}{s_0} \right) \quad (1.46)$$

Entonces, es posible ajustar el punto focal manipulando la relación E_s/E_d de tal manera que D coincida con la posición del detector, esto reduce la distribución espacial inicial pero no reduce los otros factores que limitan la resolución.

Wiley y McLaren determinaron que en un TOF de doble región de aceleración el punto focal ideal es logrado cuando el tiempo de vuelo de los iones es máximo, esto quiere decir:

$$\frac{d}{s_0} < \frac{k_0 - 3}{k_0} \frac{D}{2s_0} \quad (1.47)$$

Este método de extender la longitud focal es muy útil, incluso si el punto focal no puede ser movido lo suficientemente lejos. La razón de esto, es que los iones convergen a una velocidad más lenta desde las placas aceleradoras hasta alcanzar el punto de enfoque y, de la misma manera, sus velocidades divergen más lentamente desde el punto de enfoque hacia el detector [44].

- **Distribución de la energía cinética inicial**

La distribución de la energía cinética inicial de los iones es considerado uno de los factores que contribuye de manera significativa a la baja resolución de los TOF-MS. Cotter señala que este efecto es especialmente problemático en las técnicas de ionización láser y otros métodos de ablación, donde se han obtenido valores de energía cinética que superan 10^3 eV [45, 46].

Para determinar los efectos de las velocidades iniciales, es conveniente considerar dos iones formados en la misma posición s , con velocidades iguales en magnitud pero con direcciones opuestas, el ión que se mueve en la dirección contraria al campo deberá desacelerar primero hasta detenerse debido al campo eléctrico entre las placas y finalmente es re-acelerado hasta alcanzar la velocidad de vuelo final. El ensanchamiento espacial debido a la distribución de la energía cinética inicial, ΔT_0 , es conocido como “*theturnaround time*”, y se puede expresar como:

$$\Delta T_{\theta} = 1.02 \frac{2v_0 m}{qE_s} = 1.02 \frac{2(2mU_0)^{1/2}}{qE_s} \quad (1.48)$$

Así, ΔT_{θ} es inversamente proporcional a la intensidad del campo eléctrico E_s . Es decir, voltajes altos implican una buena resolución. Sin embargo, los voltajes excesivamente altos requieren equipos electrónicos capaces de separar masas adyacentes con tiempos de vuelos muy cortos [26].

Se ha mostrado en diversos trabajos que no es posible mejorar la resolución espacial y energética al mismo tiempo ya que los parámetros requeridos (s , d , E_s , E_d y D) son opuestos en múltiples arreglos experimentales [43,47]. De manera que se debe escoger los parámetros experimentales que, aunque comprometan un poco de ambas resoluciones, sea capaz de maximizar la resolución total del equipo.

2. DESCRIPCIÓN DEL MONTAJE EXPERIMENTAL

De manera general un espectrómetro de masas consta de los siguientes componentes (figura 4): un sistema de entrada de la muestra, una fuente de ionización, un analizador de masas, un detector, un sistema de vacío y un sistema de recolección de datos.

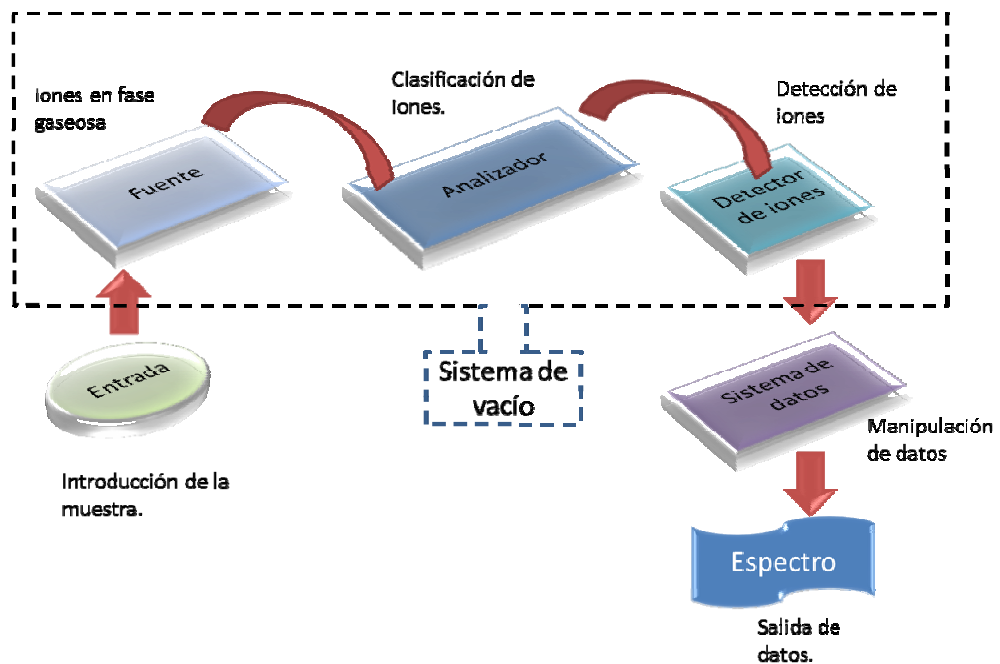


Figura 4. Representación esquemática de un espectrómetro de masas.



Figura 5. Foto del espectrómetro de masas construido.

El sistema de entrada, junto con la fuente de iones y el tipo de analizador de masas, definen el tipo de espectrómetro y su resolución. En particular, en este trabajo se describe la construcción de un espectrómetro de masas con analizador de tiempo de vuelo y fuente de ionización láser (figura 5).

A continuación se explican las características principales de cada uno de los componentes del montaje experimental implementado.

2.1 SISTEMA DE ENTRADA DE LA MUESTRA

El sistema de entrada de la muestra consta de un tubo de cobre que se desliza verticalmente en un “*Flange*” del mismo material, dispuesto en la parte superior central de la cámara de ionización. El analito es ubicado en un Erlenmeyer que se conecta al tubo de cobre a través de un tubo de vidrio y el paso del analito a la cámara es controlado mediante una válvula tipo aguja como se ve en la figura 6. El tubo de entrada es soldado a un tubo de cobre capilar de 1mm de diámetro interno con el objetivo de disminuir el volumen inicial de salida de la muestra.

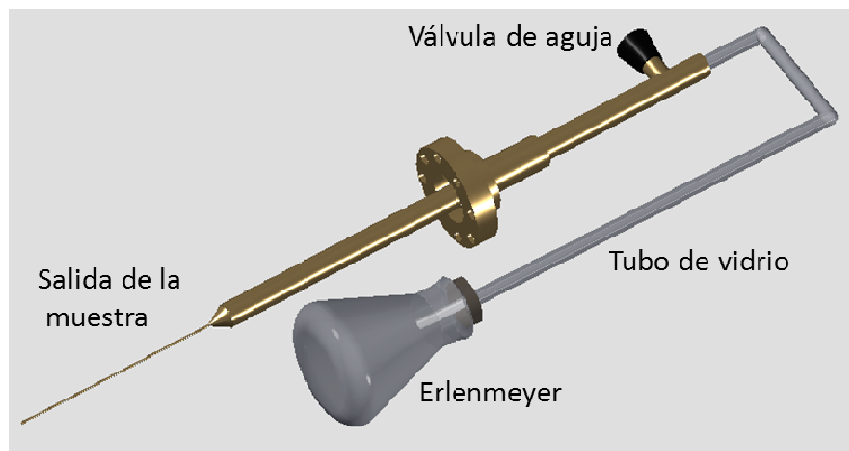


Figura 6. Sistema de entrada de la muestra.

2.2 FUENTE DE IONES

La fuente de ionización que se utiliza en el montaje de este trabajo es un láser de Granate de Aluminio e Ytrio dopado con Neodimio (Nd:YAG), como el ilustrado en la figura 7. Estos láseres son estables y con anchos de pulso del orden de nanosegundos (8ns a 532nm).



Figura 7. Láser Nd:YAG utilizado en el montaje experimental.

El láser Nd:YAG utilizado tiene una longitud de 1064nm en el fundamental y sus armónicos, 532, 355 y 266nm; con ancho temporal del pulso que varía entre 5-8nsy opera a frecuencia de 10 Hz con energía máxima de 450mJ por pulso para el estado fundamental (200mJ para 532nm).

El “spot” del láser (Diámetro del láser tras ser enfocado por una lente) se puede expresar como:

$$d_{1/e^2} = \frac{1.27 \lambda f}{D_{1/e^2}} \quad (2.1)$$

Donde λ es la longitud de onda del láser, f la longitud focal de la lente y D_{1/e^2} es el diámetro inicial del haz láser cuando la intensidad ha disminuido $1/e^2$. Para un láser con 532nm de longitud de onda, una lente de 50 cm de longitud focal y un diámetro de ~10mm, el “spot” del láser es de aproximadamente 34 μ m.

2.2.1 Cámara de ionización

En la figura 8 se muestra la cámara de acero inoxidable donde se lleva a cabo la ionización de la muestra. La cámara cuenta con seis entradas, dos de ellas tienen una ventana de cuarzo que permiten la entrada y salida del haz láser. La entrada inferior está conectada a una válvula que permite la comunicación entre la cámara y la bomba turbomolecular. En la parte superior de la cámara se encuentran ubicados el sistema de entrada de la muestra y el cátodo caliente que permite medir las presiones del sistema.

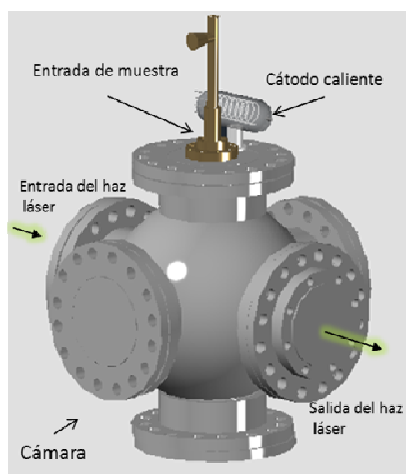


Figura 8. Cámara de ionización

2.3 ANALIZADOR DE MASAS

El analizador de masas implementado en este trabajo es tipo tiempo de vuelo lineal. En éste, los iones son acelerados mediante la aplicación de un campo eléctrico y viajan a velocidad constante en una región libre de campo para finalmente llegar al detector, de manera que los iones con una relación masa/carga (m/q) mayor llegarán al detector con un tiempo mayor que aquellos iones con una relación m/q menor.

2.3.1 Tubo de tiempo de vuelo

Es común acoplar los detectores de tiempo de vuelo a la ionización láser pulsada. En el dispositivo usado para este trabajo los iones son formados en la región de ionización y son acelerados por campos eléctricos uniformes, E_s y E_d . Es decir, el tubo de vuelo tiene una configuración de doble campo.

La figura 9 muestra el tubo de vuelo que se usó en el montaje experimental. El sistema consta de tres placas paralelas entre si y otras cuatro placas deflectoras encargadas de re-dirigir los iones en dirección del eje del analizador. Entre las dos primeras placas ocurre el proceso de ionización, esta región es comúnmente llamada “región de interacción o de ionización” y, la región comprendida entre las placas 2 y 3 es comúnmente llamada, “región de aceleración”.

Cuando se aplica una diferencia de potencial entre las dos primeras placas, se genera un campo eléctrico uniforme que separa los iones y los electrones en sentidos opuestos, los iones pasan a través de una perforación en el centro de la placa dos, de aproximadamente 1cm de diámetro, cubierta con una malla reticular de 95% de transmisión y se dirigen hacia la región de aceleración. La placa tres se encuentra conectada a tierra y también cuenta con una perforación como la de la placa dos que permite la salida de los iones a través de una malla reticular hacia la región libre de campo de aproximadamente 1m de longitud.

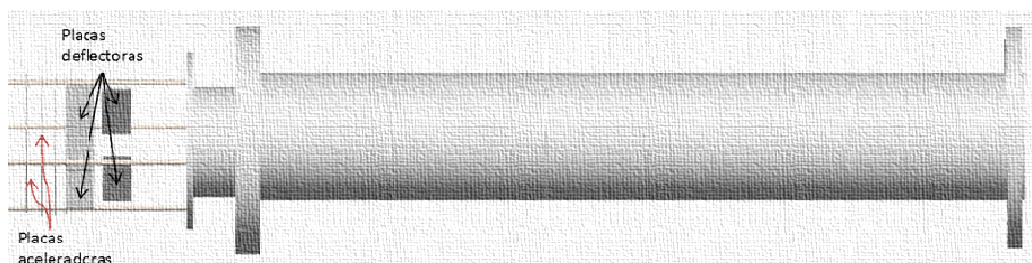


Figura 9. Esquema del TOF usado, longitud de vuelo efectiva de aproximadamente 1m.

2.3.2 Resolución

En espectrometría de masas es común usar la relación $m/\Delta m$ para determinar el poder de resolución. Sin embargo, en los analizadores con tiempo de vuelo es conveniente trabajar en el dominio del tiempo por lo que se busca relacionar $m/\Delta m$ con el tiempo.

Como se puede ver de la ecuación 1.43, la masa es proporcional al cuadrado del tiempo, es decir:

$$m = At^2 \quad (2.2)$$

Donde A, es una constante de proporcionalidad. Al derivar (2.2) se tiene que $dm/dt = 2At$ y si se divide con está derivada se obtiene:

$$\frac{m}{\Delta m} = \frac{t}{2\Delta t} \quad (2.3)$$

El intervalo de tiempo Δt es el ancho de la señal a la altura media (FWHM, del inglés full-width at half-height). De esta manera, la resolución está limitada por las pequeñas diferencias en la medida del tiempo de vuelo para iones de la misma masa.

Como se mencionó en el capítulo anterior, los diferentes tiempos medidos se pueden deber a: una distribución de la energía cinética inicial, una distribución de la posición de formación de los iones antes de la aceleración, campos eléctricos no ideales, colisiones entre partículas, tiempo de respuesta del sistema de detección y las diferentes incertidumbres experimentales.

El conocimiento de las variables experimentales que afectan el ancho de la distribución temporal permite elegir los mejores parámetros instrumentales que den como resultado un alto poder de resolución [48, 49].

2.4 SISTEMA DE DETECCIÓN

El sistema usado para la detección de iones es una placa multicanal, MCP (MicrochannelPlate). Este tipo de detectores cuenta con una gran cantidad de multiplicadores electrónicos, en adelante llamados canales (ver figura 10). El diámetro típico de los canales está en un rango de 10-100 μ m y sus relaciones longitud(L)/diámetro(D) (α) tienen un rango de 40-100, además los canales suelen tener un pequeño ángulo de orientación entre sí de $\sim 8^\circ$.

Aunque la ganancia de estos detectores es alta, existen diversas configuraciones que permiten ampliar de manera significativa la ganancia de saturación ($>10^7$) de las MCP. Una de las configuraciones más usadas actualmente es la tipo *Chevron*, descrita por primera vez por Colson y colaboradores [46, 50]. En esta configuración, se utilizan dos placas con canales orientados entre sí como se ve en la figura 11, lo que permite no solo mejorar la ganancia máxima del detector, sino que además el cambio de orientación entre las placas logra inhibir la retroalimentación iónica proveniente de la placa trasera.

En el montaje experimental implementado el detector cuenta con dos placas MCP en configuración *Chevron*, que requieren la aplicación de tres potenciales, como se puede ver de la figura 11(a). El primer potencial (VD1) se aplica a la cara superior del primer MCP, el voltaje VD2 se aplica a la cara inferior del primer MCP y la cara superior del segundo MCP, finalmente el último voltaje se aplica a la cara inferior del segundo MCP.

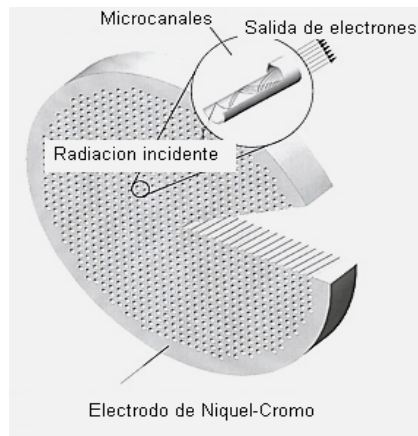


Figura 10. Placa de microcanales.

En este trabajo los potenciales, VD1, VD2 y VD3 son aplicados de manera independiente por tres fuentes de alto voltaje y baja corriente (~0,5mA).

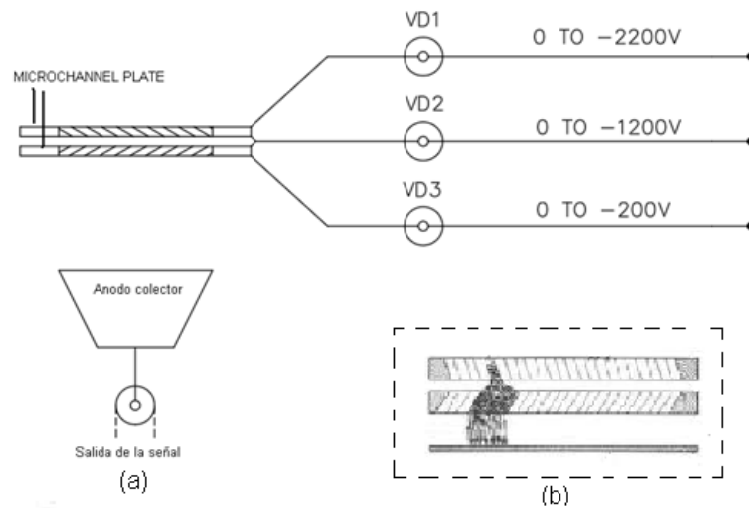


Figura 11. Microchannel plate en configuración Chevron.

Las MCP del detector adquirido a Jordan Products Inc. tienen un diámetro activo de 18mm y una relación L/D 40:1. El detector cuenta además con un ánodo colector y una rejilla de entrada que se encuentra normalmente a la misma tensión que el revestimiento de tubo de vuelo. La rejilla tiene dos funciones, la primera es

la de actuar como una “pantalla” de la región libre de campo para los iones ya que se encuentra a potencial cero, de manera, que es la línea de llegada de los iones en su viaje por el tubo de vuelo. La segunda función de esta rejilla es la de proteger el tubo de los altos voltajes que se utilizan en el detector. Esto asegura una región de deriva libre de todo campo hasta el extremo del tubo. En la figura 12 se muestra una imagen del detector usado en este montaje.

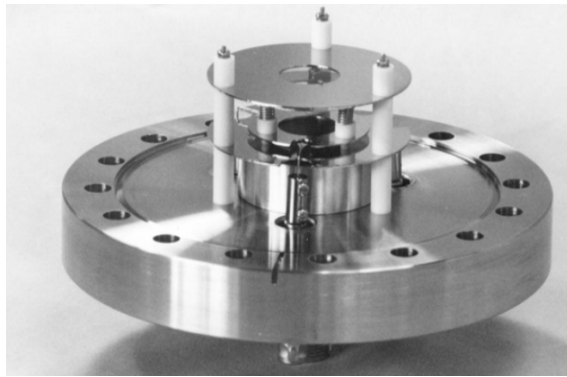


Figura 12.Imagen del detector usado.

2.5 SISTEMA DE VACÍO

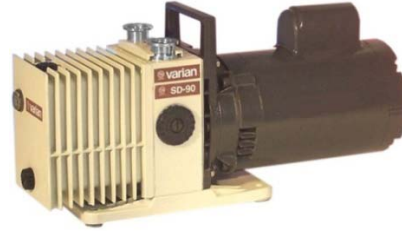
Es importante que el tiempo de vuelo de los iones no sea afectado por factores externos como, por ejemplo, partículas que puedan producir colisiones no deseadas de los iones, por esto el sistema donde se generan y se analizan los iones debe encontrarse a alto vacío.

En este montaje se usa una bomba Turbo-molecular (ver figura 13(a)) que produce un alto vacío a una velocidad de bombeo de 300l/s y además genera un alto vacío “limpio”, es decir, “libre” de vapores de aceite.

Para hacer uso de esta bomba debe llevarse a cabo una primera etapa de pre-vacío, la cual se realiza con una bomba mecánica Turbo SD-90 (ver figura 13(b)) que evacua 90l/min a 60hz.



(a)



(b)

Figura 13. (a) Bomba Turbo-molecular, (b) bomba mecánica.

El vacío se mide como un sensor de cátodo caliente, que consta de un filamento de emisión, una red de extracción de electrones desde el filamento y un colector. Los electrones emitidos por el filamento son acelerados hacia la rejilla quien tiene potencial positivo con respecto al filamento y chocan con cualquier molécula gaseosa presente. Las colisiones producen iones positivos que son atraídos por el colector, generando una señal que es proporcional a la densidad de iones formados. De esta manera la corriente iónica será proporcional a la presión en el equipo.

Como se puede ver en la figura 14, se alcanza un pre-vacío óptimo en 30 min y un alto vacío de 3×10^{-7} torr en aproximadamente dos horas.

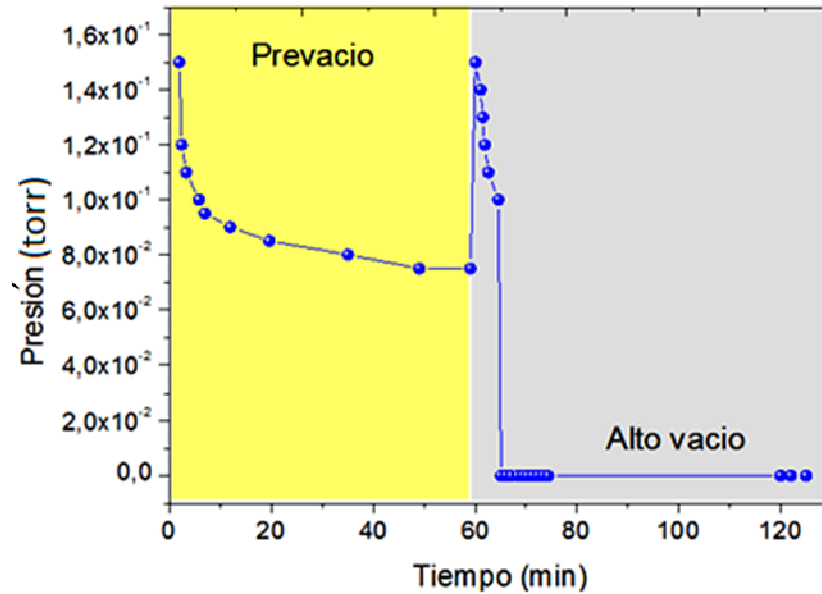




Figura 15. Sistema de recolección de datos.

2.7 PRUEBAS PRELIMINARES

2.7.1 Alineación del sistema

El pulso láser debe ser ubicado justo en el centro entre las dos placas donde se lleva a cabo la ionización como se muestra en la figura 16. Un prisma redirige el haz láser hacia una lente con longitud focal de 50cm ubicada de manera paralela a una de las ventanas de cuarzo. La alineación óptica se logra colocando la lente sobre una plataforma que permite movimiento XYZ.

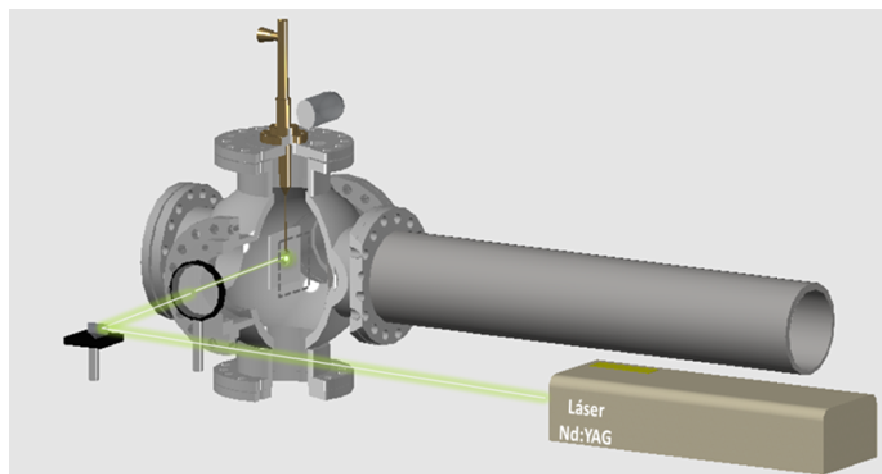


Figura 16. Alineación del sistema Láser – Tubo de vuelo

Es también muy importante lograr que el punto focal del láser se encuentre debajo del tubo de salida de la muestra con el objetivo de minimizar la dispersión de energía cinética del gas a ionizar, para esto se desplaza verticalmente el tubo de cobre hasta que quede justo en la parte superior del haz.

2.7.2 Registro y procesamiento de datos

El programa TEK2002 diseñado en MathLab, cuenta con una interface gráfica que permite escoger el modelo de osciloscopio a usar y el número de iteraciones requeridas, en la figura 17 se muestra una imagen de la interface del programa. Además el programa permite guardar un archivo en Excel que contiene la información de la amplitud de la última señal adquirida por el osciloscopio y la suma de las señales. También es guardado un archivo de extensión *.mat* que permite recuperar no solo la suma sino también cada una de las iteraciones hechas durante la medición.

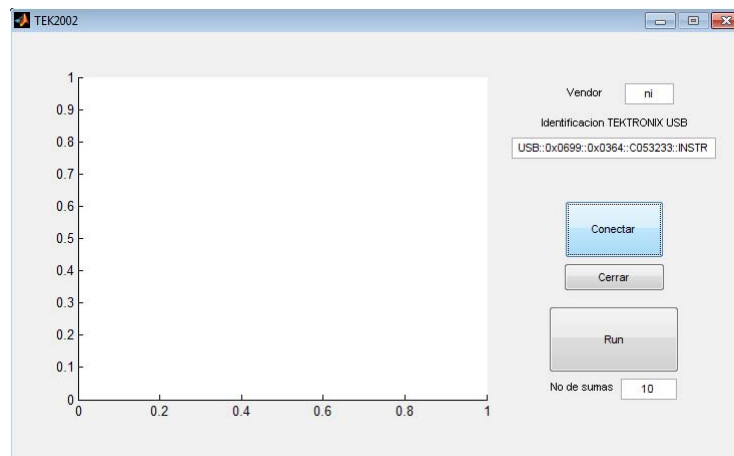


Figura 17. Interface del programa TEK2002.

Es importante verificar el correcto funcionamiento del programa TEK2002, para esto se realizan pruebas sumando señales proporcionadas por un generador de señales.

Utilizando un generador de señales se obtiene una onda cuadrada de aproximadamente 200KHz y una amplitud de 22V, que es conectada al canal 1 del osciloscopio, la escala temporal escogida para el osciloscopio es de $2.5\mu\text{s}/\text{div}$ como se ve en la figura 18.

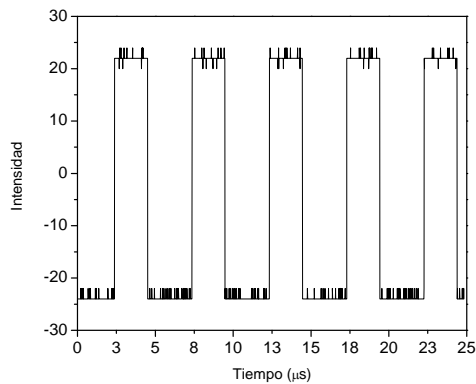


Figura 18. Señal cuadrada de prueba, datos tomados directamente del osciloscopio.

En la figura 19 se ilustran la suma de 1000 iteraciones (en círculos azules) y la última señal (en línea negra) registradas con el programa TEK2002. Como se ve en la figura la señal sumada tiene una diferencia temporal de $\sim 0.04\mu\text{s}$ con respecto a la señal original.

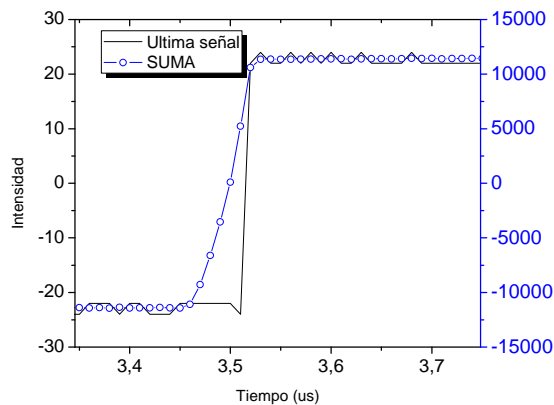


Figura 19. Proceso de digitalización usando la interface gráfica para la suma de 1000 iteraciones.

También es importante estudiar la correspondencia de la intensidad de la señal. En la figura 20 se muestra la última señal multiplicada por 1000 (en línea negra) y con círculos azules se ilustra la suma registrada en el programa. Se observa una muy buena correspondencia entre ambas señales ya que el error porcentual oscila entre el 3 y ~6%.

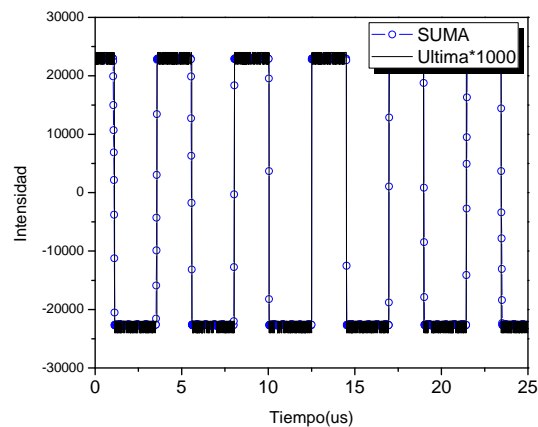


Figura 20. Señal sumada por el programa (en cuadrados) y en línea la última señal multiplicada por 1000.

Para mejorar la relación señal/ruido de los espectros, se modificó el programa TEK2002 de manera que se sumaran solo aquellos muestreos que contuvieran señales con una intensidad significativa, es decir, señales que superaran el nivel de ruido producido por el preamplificador (aproximadamente 1 V). El programa TEK2002 permite entonces sumar la cantidad de iteraciones que son requeridas desde la interface, siempre que ésta señal supere el umbral de ruido elegido.

Fue necesario también eliminar la suma de las señales obtenidas en los primeros 250 canales de muestreo del osciloscopio, esto debido a que se observa un ruido de aproximadamente 1 V de amplitud en canales que no es atribuible a una señal iónica (ver figura 21). Esta modificación representa la pérdida de muestreo del

primer microsegundo en la escala de 1 μ s/div y de los primeros 2,5 μ s en la escala de 2,5 μ s/div del osciloscopio.

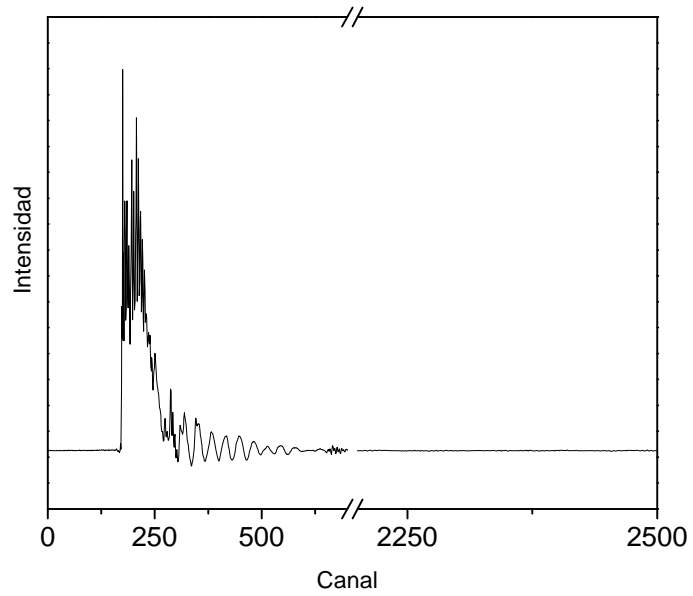


Figura 21. Señal del ruido presente en la señal del preamplificador.

3. DESCRIPCIÓN DEL MODELAMIENTO

El tiempo de vuelo de los iones está fuertemente relacionado con la intensidad del campo electrónico presente en las placas, así como de la dispersión de energía cinética inicial de los iones como se mostró en el primer capítulo. Por esta razón es de vital importancia ajustar los parámetros del sistema de manera que se pueda optimizar al máximo la resolución del equipo; con este fin se llevó a cabo el modelamiento del tubo de vuelo según las condiciones de construcción del equipo descritas anteriormente.

3.1 DISEÑO Y CONSTRUCCIÓN DEL TUBO DE VUELO

Se escogió el programa SIMION 3D versión 7.00 ® para modelar el tubo de vuelo y diversas condiciones experimentales de interés, ya que permite variar los parámetros como: voltaje de las placas, dispersión espacial inicial y dispersión de la energía cinética de los iones, entre otros [51].

SIMION (Scientific Instrument Services, Inc) fue originalmente creado por D. C. McGilvery en 1977 y durante los últimos años ha sido mejorado por David Dahl del Laboratorio Nacional de Ingeniería de Idaho, entre su campo de aplicación se encuentran: dinámica de los iones y diseño de componentes (dispositivos electrostáticos, fuente de iones, espectrómetros de masas y celdas ICR) [51].

Para construir el tubo de vuelo se tuvieron en cuenta como parámetros fijos las dimensiones descritas en la figura 22 y la tabla 4. Debido a la disposición de las placas, fue necesario diseñar el tubo en tres dimensiones, de manera que el número de puntos en cada dimensión corresponden a: 1000x, 75y y 75z; donde cada punto representa 1mm.

Tabla 4. Descripción del tamaño de los parámetros fijos.

	Longitud 1 (mm)	Longitud 2 (mm)
Placas aceleradoras	46	46
Placas deflectoras	25	46
Longitud del tubo	1000	--
Diámetro del agujero central en las placas	15	--
Distancia entre placas 1 y 2	12,6	--
Distancia entre placas 2 y 3	12,6	--

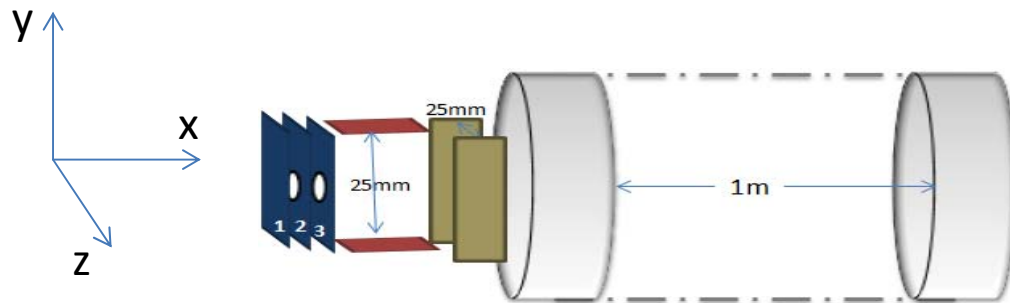


Figura 22. Distancia entre placas deflectoras del tubo de vuelo del montaje experimental.

En las figuras 23 y 24 se ilustra el tubo modelado en SIMION en 3D y en el plano xy respectivamente. El arreglo de potenciales escogido permite modificar el voltaje deseado en las placas deflectoras y las primeras dos placas aceleradoras (la tercera placa aceleradora se encuentra a potencial 0), lo que corresponde a un total de seis valores de voltaje ajustables en forma simultánea o independientemente (ver figura 25).

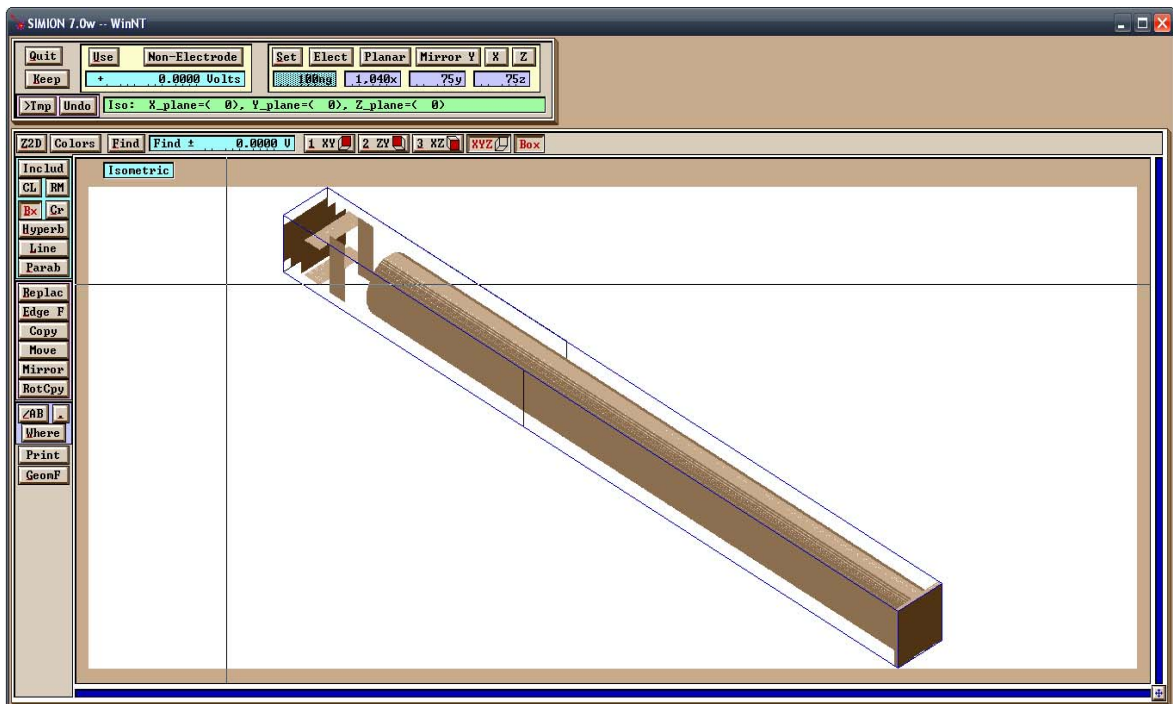


Figura 23. Analizador TOF diseñado en el programa SIMION vista en 3D.

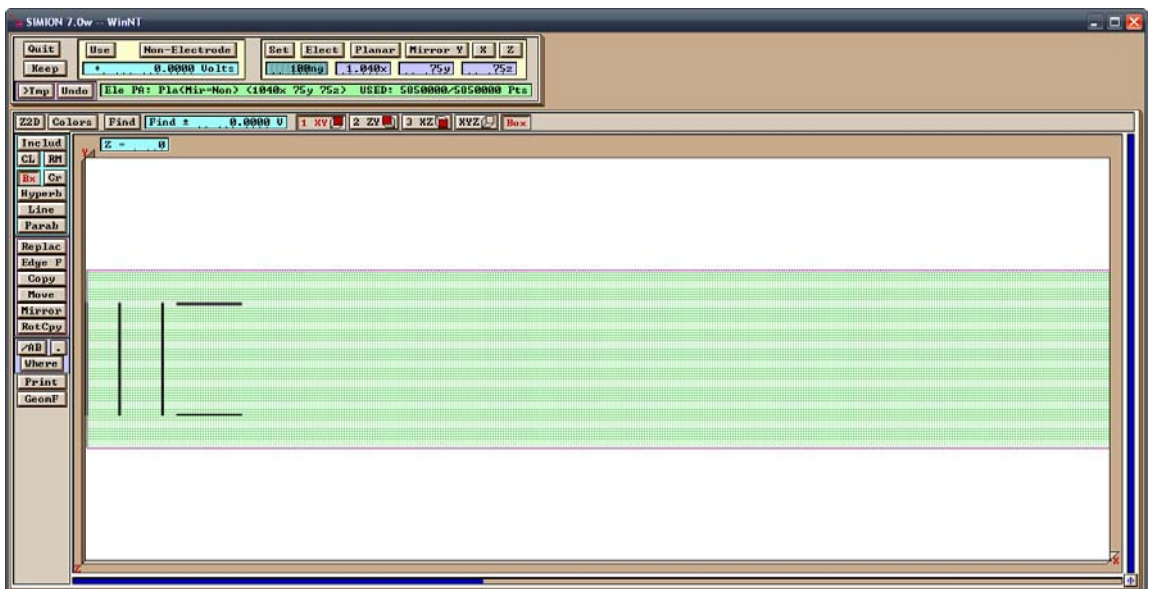


Figura 24. Vista en el plano xy del analizador modelado en el programa SIMION.

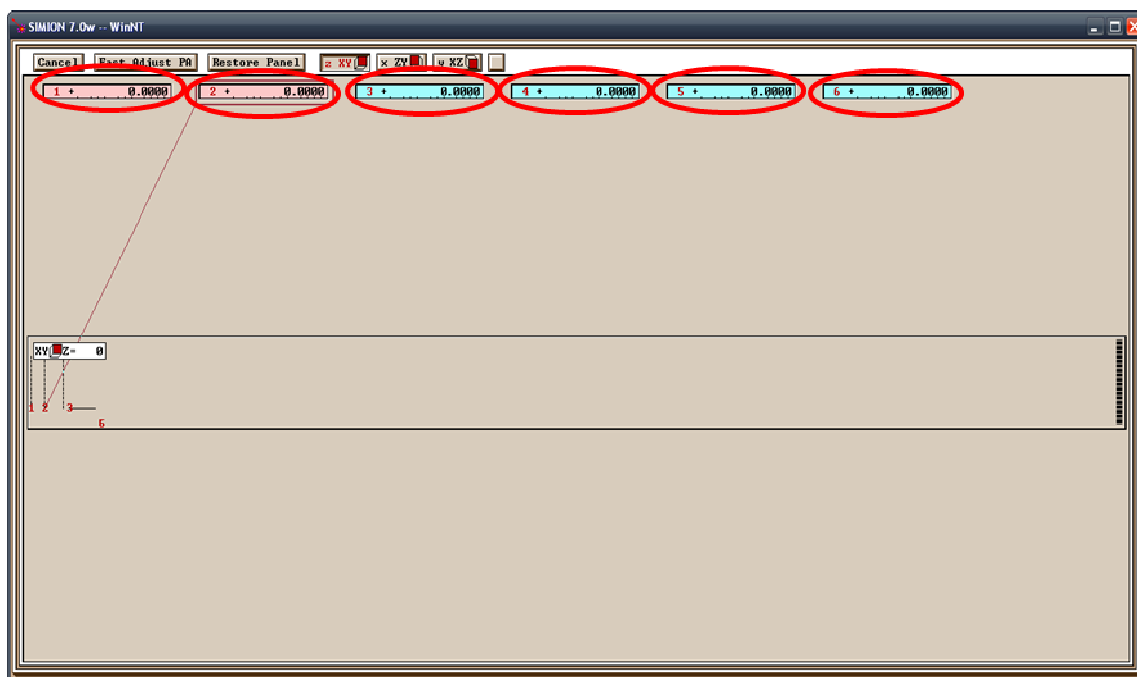


Figura 25. Arreglo de potenciales en el analizador TOF modelado.

3.2 MODELO DE LAS SIMULACIONES

Ya que se desean estudiar moléculas simples, se han escogido los iones de Acetona (CH_3COCH_3) y Metanol (CH_3OH) resultado de la disociación del ión molecular después de la ionización en condiciones similares a las del laboratorio. Una vez construido el tubo de vuelo en el programa, se procedió a realizar simulaciones de estos iones con dispersión de la energía inicial y espacial de los iones como se muestra a continuación.

3.2.1 Simulación de un sistema con distribución espacial inicial

En la tabla 5 se muestran los iones a usar para ambas especies moleculares en estudio (Acetona y Metanol).

Tabla 5. Iones de los sistemas moleculares en estudio.

	Ión	Peso molecular (uma)
Acetona	CH ₃ ⁺	15,0340
	COH ⁺	29,0175
	CH ₃ CO ⁺	43,0441
	CH ₃ COCH ₃ ⁺	58,0786
Metanol	H ⁺	1,00739
	C ⁺	12,0102
	OH ⁺	17,0068
	H ₂ O ⁺	18,0147
	CO ⁺	28,0096
	CH ₃ O ⁺	31,0334
	CH ₃ OH ⁺	32,0413
	(CH ₃ OH)H ⁺	33,0493

Para determinar cómo se ve afectada la resolución del equipo con la distribución espacial inicial de los iones se escogen dos tipos de distribuciones, una para un volumen grande y otra para un volumen pequeño, siendo este volumen distribuible en tres dimensiones.

Para una distribución de iones en un volumen grande se escogen las siguientes posiciones de los iones:

Tabla 6. Distribución en volumen grande.

X	Y	Z
1 + Δ	31 + Δ	37
1 + Δ	43 - Δ	37
1 + Δ	37	31 + Δ

$$\Delta = 1, 2, 3, \dots$$

Y para una distribución de iones en un volumen pequeño se escogen las siguientes posiciones iniciales para los iones:

Tabla 7. Distribución en volumen pequeño.

X	Y	Z
$3 + \Delta_1$	$36 + \Delta_2$	37
$3 + \Delta_1$	$38 - \Delta_2$	37
$3 + \Delta_1$	37	$36 + \Delta_2$

$$\Delta_1 = 0,1, 0,2, 0,3, \dots \quad \Delta_2 = 0,2, 0,4, \dots$$

3.2.2 Simulación de iones con distribución de la energía cinética inicial

Se considera también, la distribución de iones debido a efectos en la dispersión de su energía cinética inicial. Si se considera que la energía cinética inicial puede ser expresada como:

$$E_k = \frac{1}{2} m (\overline{V^2})^2 \quad (3.1)$$

Donde m es la masa del ion dividida por el número de Avogadro en Kg/partícula y $\overline{V^2}$ es su velocidad cuadrática media, la cual se puede expresar como:

$$(\overline{V_x^2})^{1/2} = \sqrt{\frac{kT}{m}} \quad (3.2)$$

En la ecuación 3.2 se puede apreciar que la dispersión de la velocidad inicial considerados son debidas a efectos de la temperatura de entrada de la muestra. Para efectos del cálculo de la energía cinética inicial de los iones, se considera que la muestra ingresa a la cámara de ionización a temperatura ambiente (298K). De manera que $E_k(298K) = 12,84 \times 10^{-3} \text{eV}$ y el intervalo de energía cinética inicial de los iones estará determinado por el número de iones en estudio.

3.2.3 Determinación del tiempo de vuelo esperado para los iones

Para estimar el tiempo de vuelo esperado para los distintos iones dependiendo del voltaje aplicado en las placas aceleradoras se escogieron las condiciones reportadas en la tabla 8.

Tabla 8. Distribución de posición y energía escogido para la determinación del tiempo de vuelo de los iones.

Número de iones (por cada especie molecular): 10 X=4 $\Delta x=+1.0$ Y=37 $\Delta y=0$ Z=37 $\Delta Z=0$ $\Delta E_K = 1,284 \times 10^{-3} \text{ eV}$	Número de iones (por cada especie molecular): 5 X=4 $\Delta x=+1.0$ Y=37 $\Delta y=0$ Z=37 $\Delta Z=0$ $\Delta E_K = 2,568 \times 10^{-3} \text{ eV}$
---	--

Como se puede observar, el número de iones de cada especie iónica de la acetona y el metanol es de 10 y 5 respectivamente, lo que quiere decir que en total cada simulación se hace con 40 iones. También se tuvo en cuenta la distribución espacial y de energía cinética inicial de los iones. Las simulaciones realizadas contemplan placas a las que se aplica bajo voltaje ($V < 1000 \text{ v}$), medio voltaje ($1000 \text{ v} < V < 3000 \text{ v}$) y alto voltaje ($3000 \text{ v} < V < 5000 \text{ v}$).

3.2.4 Espectro simulado

Para hallar la anchura cuadrática media de la distribución de los iones en cada distribución fue necesario recurrir a la teoría cinética de los gases y aplicar la ecuación de distribución de velocidades de Maxwell-Boltzmann (ecuación 3.3) para la componente de velocidad en x, V_x [44, 48].

$$g(V_x) = \left(\frac{m}{2\pi kT} \right)^{1/2} e^{-\frac{mV_x^2}{2kT}} \quad (3.3)$$

Donde m es la masa del ion dividida por el número de Avogadro en Kg/átomo, k es la constante de Boltzmann en J/K, T es la temperatura en Kelvin y V_x es la componente en X de la velocidad de los iones (m/s). La componente de velocidad en X está relacionada con la masa y la temperatura de los iones como se pudo ver en la ecuación 3.2.

Así, los espectros simulados serán representados con la distribución de Maxwell-Boltzmann versus el tiempo de vuelo de los iones.

4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Los resultados se dividen en dos secciones, una en la que se discuten los resultados de los espectros de masas obtenidos tras la simulación del analizador TOF en el programa SIMION versión 7.0 y otra sección dedicada al análisis de los espectros obtenidos en el equipo construido.

4.1 RESULTADOS DE LA SIMULACIÓN DEL TIEMPO DE VUELO DE IONES EN EL TOF-MS

Como se mencionó en el capítulo tres, se utilizó el programa SIMION versión 7.0 para simular el analizador TOF y la disposición de placas de aceleración en condiciones similares a las dispuestas experimentalmente. A partir de esto, se obtuvieron los tiempos de vuelo de iones de Acetona y Metanol cuando tienen dispersión de su posición y energía inicial. Además se simula el tiempo de vuelo de los iones bajo distintos potenciales eléctricos aplicados en las placas. En adelante se discutirán los resultados obtenidos en estas simulaciones.

4.1.1 Tiempo de vuelo de los iones según el potencial aplicado en las placas.

En el sistema simulado se utilizan 10 iones para cada especie iónica de acetona y 5 iones para cada especie iónica de Metanol. Una vez obtenido el tiempo de vuelo de cada ión, se procede a promediarlo y reportarlo como tiempo de vuelo para los diferentes voltajes aplicados.

En la figura 26 se muestra una imagen del analizador TOF diseñado donde se ven las trayectorias esperadas para los iones y su posición al final del tubo.

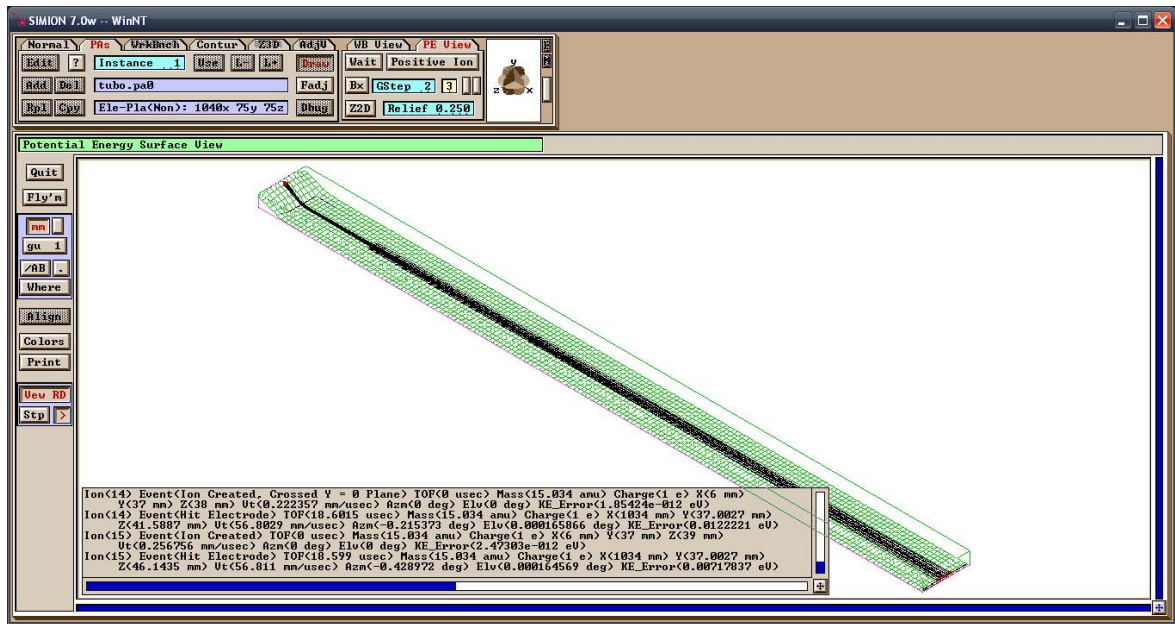
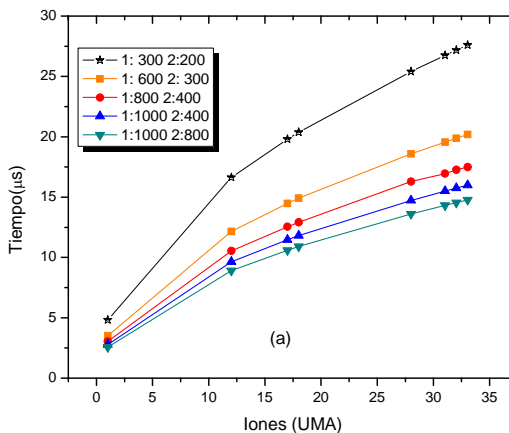


Figura 26. Vista de la trayectoria de los iones después de la aplicación de potencial a las placas.

Los resultados del tiempo de vuelo de los iones de Metanol con respecto al voltaje aplicado en las placas se pueden observar en la figura 27, los resultados para la Acetona se pueden encontrar en el anexo A.



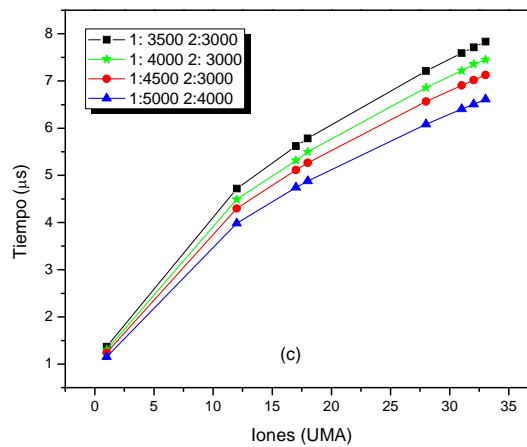
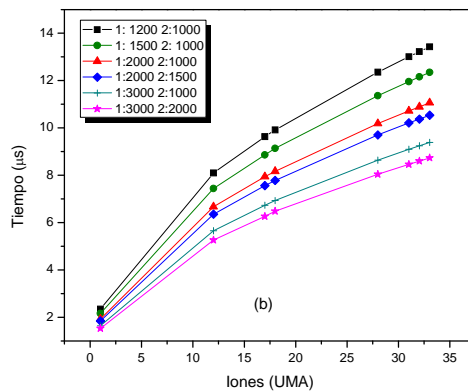


Figura 27. Tiempo de vuelo de los iones con diferentes voltajes aplicados a las placas (a) bajos voltajes, (b) medios voltajes y (c) altos voltajes.

En la gráfica 28 se grafica la masa versus el tiempo de llegada de iones que son acelerados por potenciales de 5kV y 4kV. Como es de esperarse de la ecuación 1.40, debe existir una relación cuadrática entre la masa y el tiempo de vuelo, para corroborar esto se realizó un ajuste cuadrático con una correlación igual a 1.

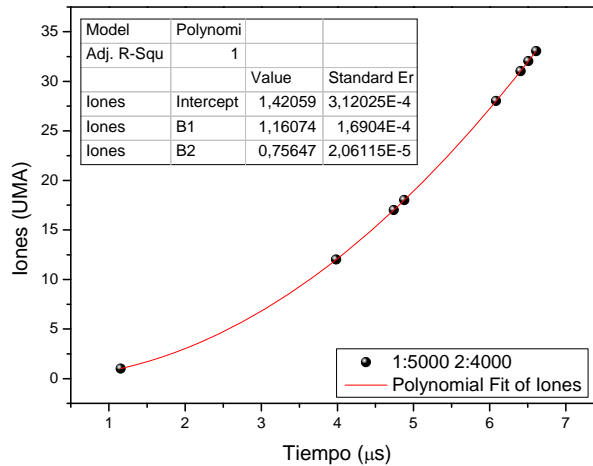


Figura 28. Ajuste cuadrático de los iones acelerados por potenciales de 5kV y 4kV.

4.1.2 Dispersión de la posición inicial de los iones

En esta sección se discuten los resultados de los tiempos de vuelo para iones con una dispersión de volumen inicial en un volumen grande y en un volumen pequeño de los iones de Metanol (para ver los resultados de la acetona referirse al anexo B). Todos los espectros se simularon con un voltaje de 4000V en la primera placa y 3000V en la segunda. Además se escoge un $\Delta V_x = 100$ m/s para la distribución de velocidad de los iones dada por la ecuación 3.3.

$$g(V_x) = \left(\frac{m}{2\pi kT} \right)^{1/2} e^{-\frac{mV_x^2}{2kT}} \quad (3.3)$$

En las figuras 29 y 30, se muestran los espectros obtenidos para el metanol con una distribución de posición grande y pequeña respectivamente.

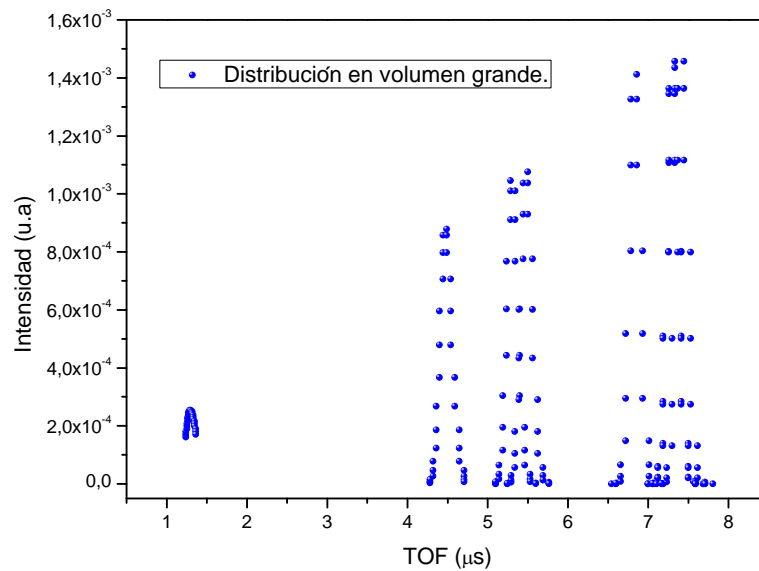


Figura 29. Distribución de iones en un volumen grande.

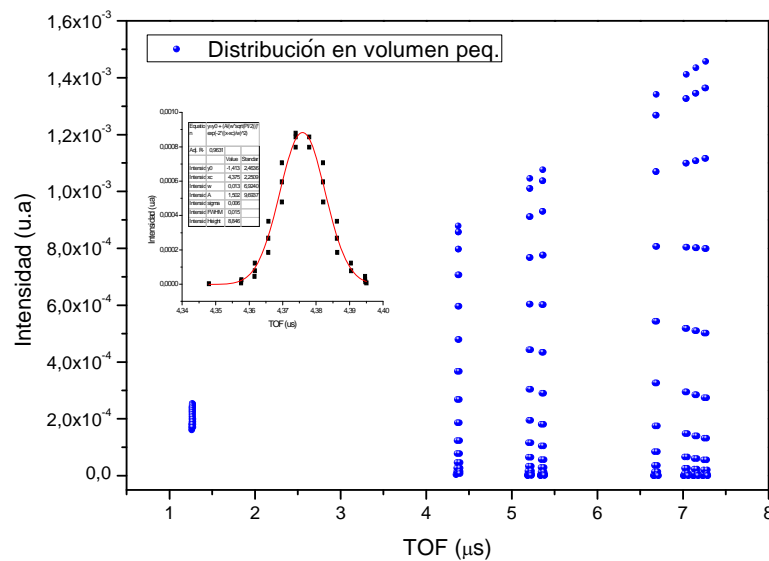


Figura 30. Distribución de iones en un volumen pequeño, en la esquina superior se ilustra una ampliación del ión C^+ con su respectivo ajuste.

Cada uno de estas señales es ajustada con una función Gaussiana (ver ecuación 4.1). De los resultados de este ajuste es posible estimar el tiempo de vuelo de

cada ión (TOF), el ancho a la altura media (FMWH), el coeficiente de correlación (r) y la resolución (R) $t/2\Delta t = TOF/2FMWH$, en la tabla 9 se muestra un resumen de los resultados obtenidos para la Acetona y el Metanol.

$$y = y_o + \frac{A}{w\sqrt{\pi/2}} e^{-\frac{2(x-x_c)^2}{w^2}} \quad (4.1)$$

Tabla 9. Resumen de los resultados obtenidos para la acetona y el metanol con una distribución espacial grande y una pequeña.

		Ion	r ²	TOF (μs)	FMWH (μs)	R*
Distribución en volumen grande	Acetona	CH ₃ ⁺	0,955	5,008	0,169	14,78
		COH ⁺	0,935	6,954	0,173	20,06
		CH ₃ CO ⁺	0,914	8,469	0,177	23,83
		CH ₃ COCH ₃ ⁺	0,894	9,836	0,181	27,16
	Metanol	H ⁺	0,936	1,300	0,186	3,48
		C ⁺	0,956	4,479	0,171	13,07
		OH ⁺	0,952	5,307	0,166	15,95
		H ₂ O ⁺	0,936	5,479	0,162	16,85
		CO ⁺	0,942	6,824	0,143	23,86
		CH ₃ O ⁺	0,932	7,308	0,176	20,67
		CH ₃ OH ⁺	0,929	7,308	0,171	21,26
		(CH ₃ OH)H ⁺	0,929	7,422	0,174	21,26
Distribución en volumen pequeño	Acetona	CH ₃ ⁺	0,958	4,896	0,014	163,55
		COH ⁺	0,921	6,803	0,013	247,59
		CH ₃ CO ⁺	0,915	8,282	0,015	268,05
		CH ₃ COCH ₃ ⁺	0,889	9,621	0,015	306,02
	Metanol	H ⁺	0,964	1,268	0,013	45,54
		C ⁺	0,963	4,376	0,015	137,18
		OH ⁺	0,955	5,209	0,015	173,54

		Ion	r ²	TOF (μs)	FMWH (μs)	R*
		H ₂ O ⁺	0,954	5,360	0,015	178,67
		CO ⁺	0,938	6,683	0,015	220,00
		CH ₃ O ⁺	0,934	7,035	0,015	230,51
		CH ₃ OH ⁺	0,932	7,148	0,012	275,58
		(CH ₃ OH)H ⁺	0,941	7,261	0,016	219,09

*R = Resolución

La diferencia entre la resolución de una distribución en volumen grande a una distribución en volumen pequeño es hasta de 200, lo que hace evidente que la distribución espacial juega un papel muy importante en la obtención de una resolución adecuada para el equipo.

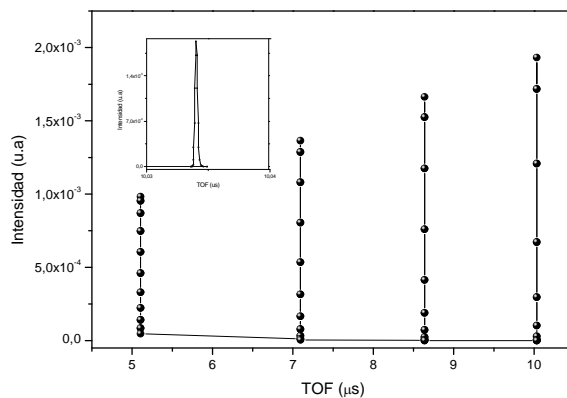
4.1.3 Dispersión de la energía inicial de los iones

En esta simulación todos los iones se forman en la posición, X= 4, Y =37 y Z=37, y son acelerados por un potencial en las placas de 4kV y 3kV. Ya que se considera que la inserción de la muestra se lleva a cabo a temperatura ambiente (298K), la energía total de los iones será de, $E_k = 12.84 \times 10^{-3} \text{eV}$ (ver ecuación 14), la cual será dividida según la cantidad de iones presentes en la simulación.

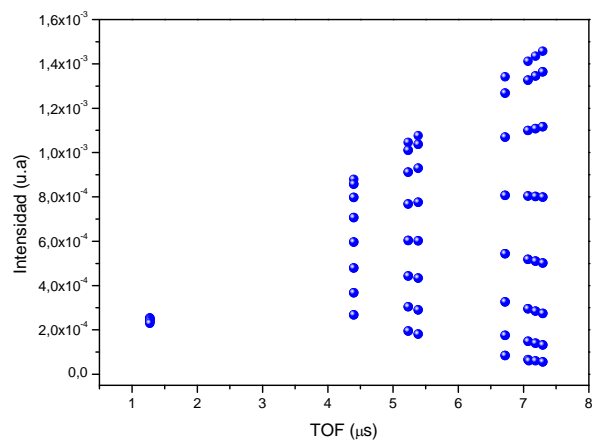
En la figura 31 se ilustran los espectros obtenidos para los iones de acetona y metanol y en la tabla 10 se presenta el resumen de los resultados obtenidos.

Cabe destacar que cuando existe únicamente dispersión de la energía inicial de los iones, a esta temperatura, presenta un muy ligero ensanchamiento de los picos, del orden de una fracción de nanosegundos, por lo cual se estima que no se

presentarían pérdidas de resolución significativas por culpa de la dispersión de la energía cinética debida a la temperatura de la muestra a la salida del tubo.



(a)



(b)

Figura 31. Espectros TOF simulados para iones con distribución de energía inicial (a) iones de acetona y (b) iones de metanol.

Tabla 10. Resumen de los resultados obtenidos para los iones de Acetona y Metanol con dispersión de la energía inicial.

		Ion	r ²	TOF (μs)	FMWH (μs)	R
Dispersión de la Energía inicial	Acetona	CH ₃ ⁺	0,956	5,105	2,27E-4	11232,86
		COH ⁺	0,986	7,092	2,21E-4	16107,37
		CH ₃ CO ⁺	0,991	8,638	2,47E-4	17435,52
		CH ₃ COCH ₃ ⁺	0,931	10,03	2,38E-4	21022,99
	Metanol	H ⁺	0,945	1,273	1,01E-4	6294,59
		C ⁺	0,940	4,398	2,76E-4	7951,00
		OH ⁺	0,956	5,234	3,05E-4	8563,26
		H ₂ O ⁺	0,953	5,386	3,09E-4	8698,35
		CO ⁺	0,969	6,717	3,38E-4	9929,63
		CH ₃ O ⁺	0,942	7,070	3,96E-4	8918,95
		CH ₃ OH ⁺	0,987	7,184	3,64E-4	9898,62
(CH ₃ OH)H ⁺	0,971	7,296	3,43E-4	10634,50		

4.2 RESULTADOS EXPERIMENTALES

En esta sección se mostrarán los espectros de masas obtenidos para especies moleculares sencillas tales como Acetona, Metanol y Antraceno. Todas las pruebas que se describirán a continuación fueron hechas con una longitud de onda del láser de 532nm con energía promedio de 134mJ.

4.2.1 Operación instrumental inicial

Algunas especies moleculares sencillas fueron analizadas para investigar las propiedades del nuevo analizador TOF-MS construido. La primera prueba realizada consistió en verificar que las señales obtenidas eran realmente espectros de masas. Para esto se realizarán tres configuraciones experimentales, en la primera configuración el sistema cuenta con todos los parámetros necesarios para obtener un espectro de masas, es decir, potenciales aceleradores en las placas, fuente láser para la ionización, entrada de muestra y ganancia en el detector. En la segunda configuración solo se apagan las fuentes que proporcionan el potencial en las placas, y en la configuración 3 es apagado el láser y restaurado el potencial acelerador. Los valores escogidos para cada parámetro experimental se pueden encontrar en la tabla 11.

Tabla 11. Parámetros experimentales para la verificación inicial de iones.

Parámetros	Configuración		
	1	2	3
Potencial en la placa aceleradora 1 (V)	5200	---	5200
Potencial en la placa aceleradora 2 (V)	4100	---	4100
Potencial en las MCP del detector (V)	-1000	-1000	-1000
Escala temporal del osciloscopio (μ s)	2.5	2.5	2.5
Energía promedio por pulso (mJ)	~34	~34	---
Presión en la cámara (torr)	2×10^{-5}	2×10^{-5}	2×10^{-5}
Número de sumas	200	200	200
Analito	Acetona	Acetona	Acetona

Como se puede observar en la gráfica 32, no se observan señales en ausencia del voltaje en las placas aceleradoras, ni en ausencia del láser, esto permite entonces concluir que la intensidad de la radiación del láser logra ionizar las moléculas de

Acetona que son aceleradas por los campos eléctricos para finalmente ser detectadas y registradas. En otras palabras, las señales observadas en la configuración 1 son señales iónicas.

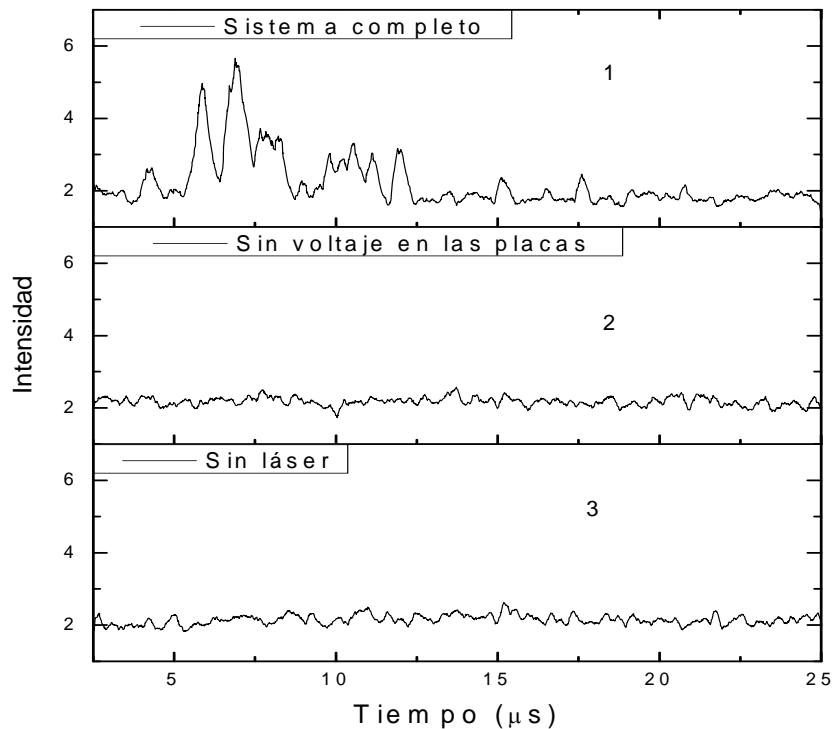


Figura 32. Señales obtenidas bajo distintas configuraciones experimentales para la verificación de señales iónicas.

Ya que la entrada de gas es operada de manera manual, es importante determinar el valor óptimo de la presión en la cámara, la gráfica 33 muestra el espectro de masas obtenido para la acetona cuando la cámara se encuentra a diferentes presiones con los parámetros experimentales consignados en la tabla 12.

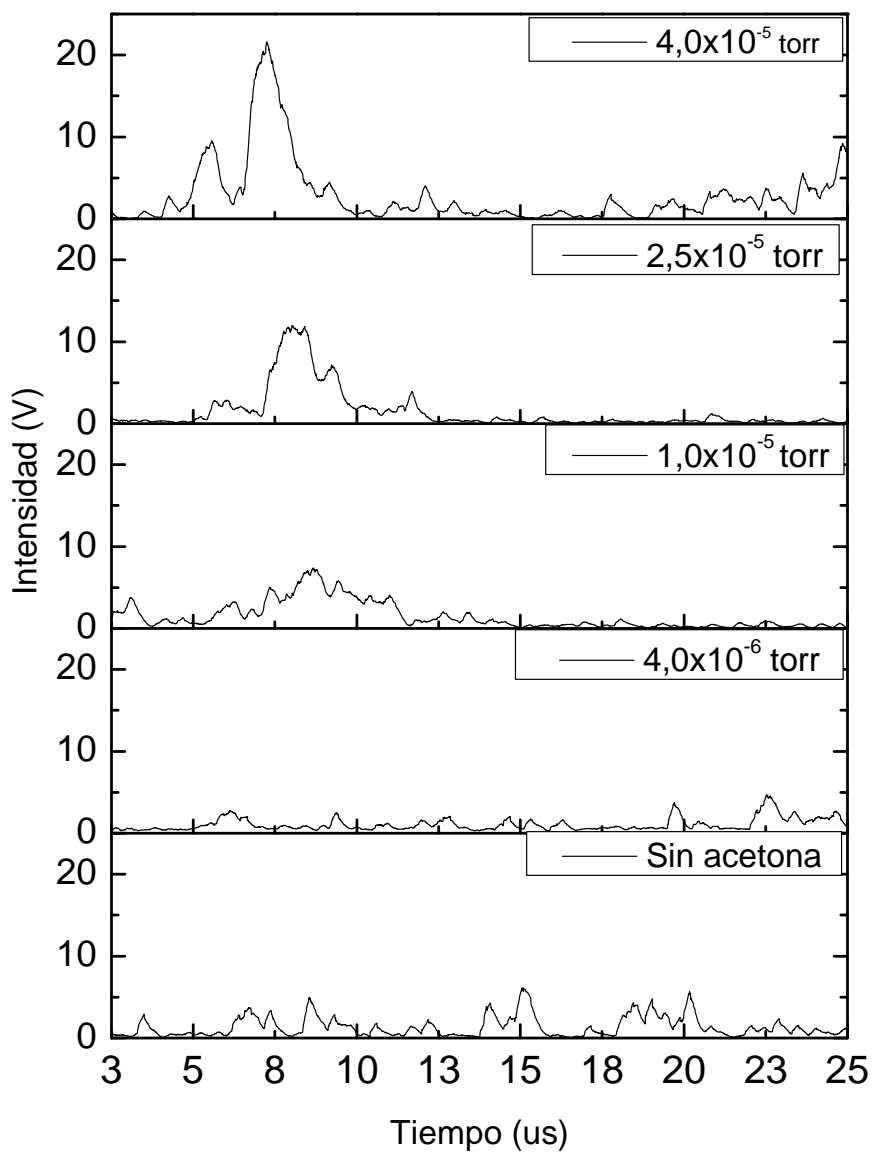


Figura 33. Espectros de masas de acetona a diferentes presiones.

Como se observa en la figura anterior, por debajo de 1×10^{-5} torr las señales son muy bajas o prácticamente inexistentes. Pese a que la intensidad de señal es mayor cuando la presión es de 4×10^{-5} torr, fue escogida la presión de $2,5 \times 10^{-5}$ torr. Esto debido a que presiones superiores son perjudiciales para el detector y con el

objetivo de disminuir de alguna manera las colisiones que se puedan presentar entre los iones y moléculas no ionizadas. En adelante todas las medidas fueron hechas a 2.5×10^{-5} torr de presión.

Tabla 12. Parámetros escogidos para diferentes presiones.

Parámetros	Configuración 1
Potencial en la placa aceleradora 1	5000V
Potencial en la placa aceleradora 2	4000V
Potencial en las MCP del detector	-1000V
Escala del osciloscopio	2,5 μ s y 1V/div
Energía media por pulso	~140mJ
Número de sumas	100

4.2.2 Reproducibilidad experimental

Una vez obtenidos los primeros espectros de masas para la acetona, se procedió a verificar la reproducibilidad del mismo. Para esto se repitieron los análisis de cada una de las moléculas en estudio bajo las mismas condiciones experimentales. Para todas las muestras se escoge la escala de 2,5 μ s/div en el osciloscopio.

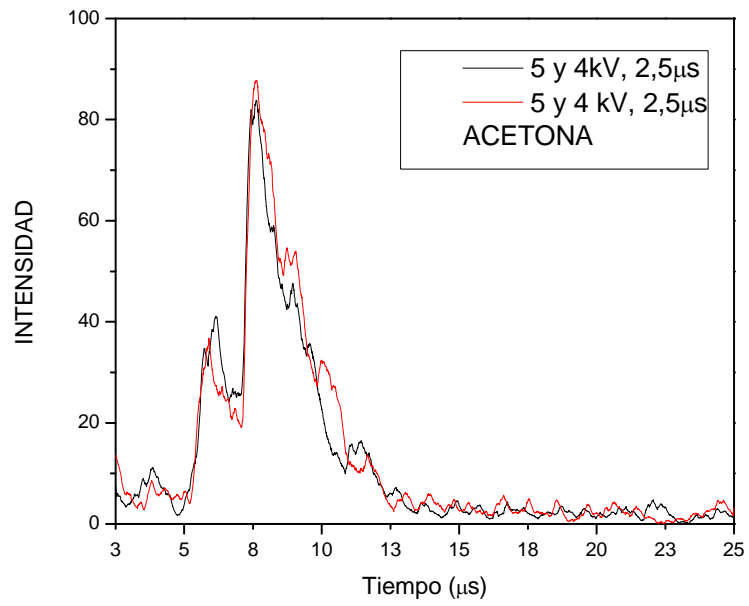


Figura 34. Espectros de masas de acetona.

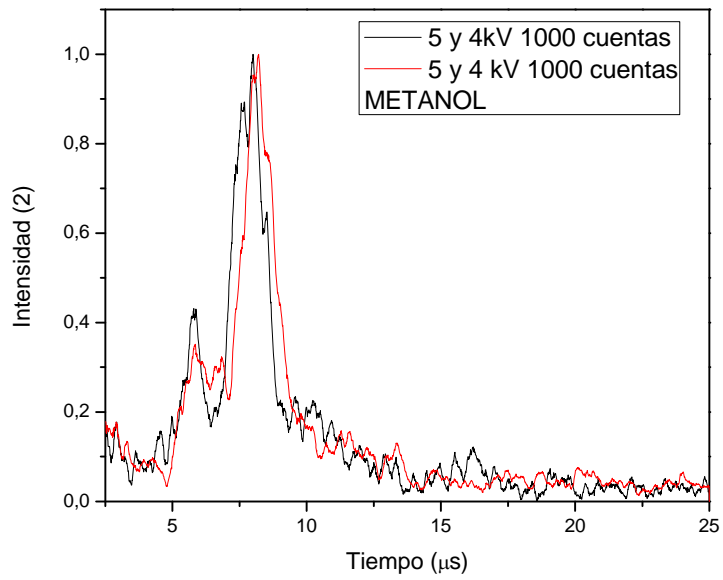


Figura 35. Espectros de masas de Metanol.

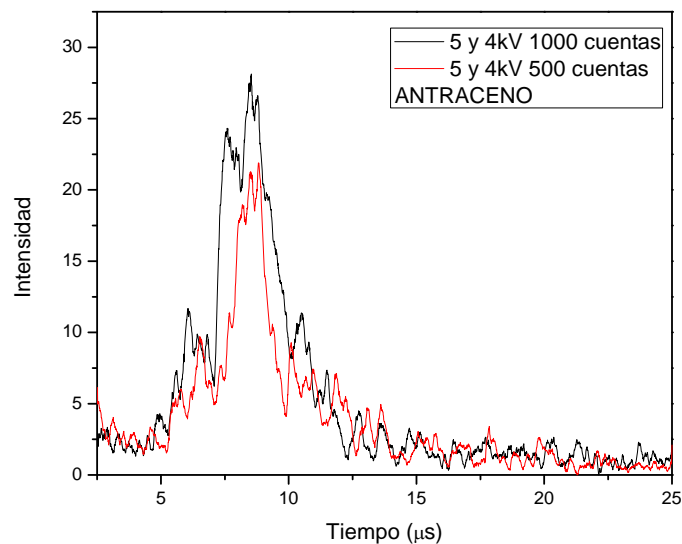


Figura 36. Espectros de masas de Antraceno.

Como se observa en las figuras anteriores, la forma de los espectros de masa obtenidos para cada una de las moléculas es repetible. También se observa que la forma de los espectros varía según la muestra analizada.

En el anexo C, se encuentran los espectros obtenidos para cada una de las especies moleculares realizados con otros valores de voltaje aceleradores.

4.2.3 Calibración de los espectros de masas

Retomando las ecuaciones del capítulo 1, se sabe que el tiempo esperado de los iones en un tubo de vuelo con doble región de ionización se puede expresar como:

$$T(0, s_0) = 1,02 \left(\frac{m}{2U_t} \right)^{1/2} \left(2k_0^{1/2} s_0 + \frac{2k_0^{1/2}}{k_0^{1/2} + 1} d + D \right) \quad (4.2)$$

Donde se consideró que $U_0 = 0$ y,

$$U_t = qs_0E_s + qdE_d$$

y

$$k_0 = \frac{s_0E_s + dE_d}{s_0E_s}$$

Según la expresión 4.2 el tiempo de vuelo y la masa están relacionados según la ecuación 4.3, donde A es un factor que depende de: la posición inicial de los iones (s_0), la distancia entre las placas (d), la longitud total de vuelo (D) y los valores del campo eléctrico entre las placas. En la tabla 13, se resumen los valores de la calibración obtenida para los valores de voltaje usados.

$$T(0, s_0) = Am^{1/2} \quad (4.3)$$

Tabla 13. Calibración esperada según la ecuación 4.2.

Distancia (cm)	Voltaje en las placas (V)		Campo eléctrico (V/cm)		q(carga eléctrica) Energía (eV)		Tiempo (μ s)	
	V1	V2	Es	Ed	U _t	K ₀	T(0,s ₀)	
D=100 d=1,26 S ₀ = 0,63	5000	4000	793,65	3174,60	4500	9	T(0,s ₀)	1,1361m ^{1/2}
	4000	0			500	4000		
	0							
	4000	3000	793,65	2380,95	3500	7	T(0,s ₀)	1,2821m ^{1/2}
	3000	0			500	3000		
	0							
	3000	2000	793,65	1587,30	2500	5	T(0,s ₀)	1,5083m ^{1/2}
	2000	0			500	2000		
	0							

Cabe destacar que la ecuación 4.2 relaciona el tiempo de vuelo de los iones con respecto a su masa en condiciones ideales, es decir, en esta ecuación no se considera el tiempo de respuesta del detector, los efectos causados por campos eléctricos no ideales, la dispersión de la velocidad y posición inicial de los iones, entre otros.

4.2.4 Espectro de masas de la Acetona

Los espectros de masas de acetona fueron tomados con los siguientes valores experimentales:

Tabla 14. Parámetros experimentales usados para el estudio de Acetona.

Parámetros	Configuración		
	1	2	3
Potencial en la placa aceleradora 1	5000V	4000V	3000V
Potencial en la placa aceleradora 2	4000V	3000V	2000V
Potencial en las MCP del detector	-1000V	-1000V	-1000V
Escala del osciloscopio	2.5 μ s	2.5 μ s	2.5 μ s
Energía promedio por pulso	~140mJ	~140mJ	~140mJ
Número de sumas	500	500	500

Los espectros de masas obtenidos para cada configuración fueron ajustados con gaussianas tal como se muestra en la figura 37.

En el anexo D, se encuentran los espectros ajustados para las otras dos configuraciones experimentales. Los resultados del centro (t), área, el ancho a la altura media (FWHM) de los picos y la resolución ($R = t/2 * FWHM$) se resumen en la tabla 15.

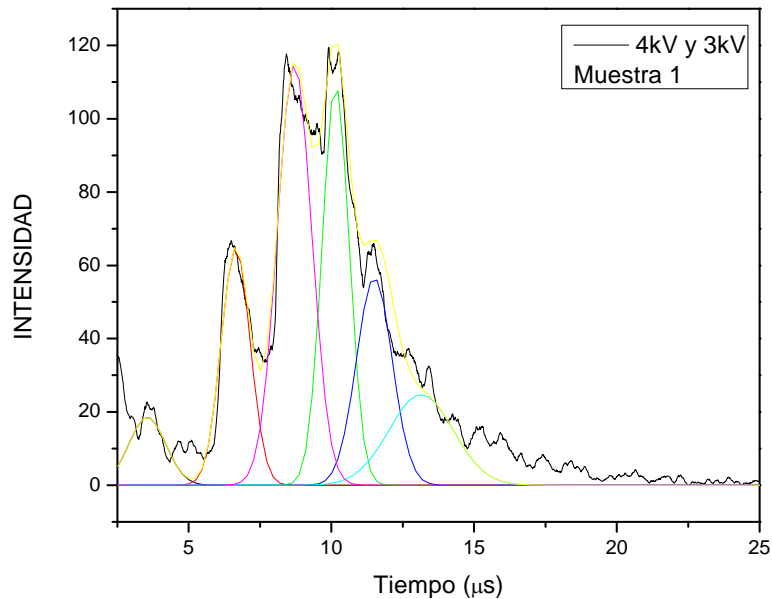


Figura 37. Espectro de masas de acetona tomado con voltaje en las placas aceleradoras de 4kV y 3kV.

Ya que la energía cinética es la misma para todos los iones bajo las mismas condiciones experimentales, se puede derivar una expresión para calcular el tiempo de vuelo de los iones con diferente masa (ecuación 4.4).

$$\frac{t_1}{\sqrt{m_1}} = \frac{t_2}{\sqrt{m_2}} \quad (4.4)$$

Si se considera que el ión CH_3^+ ($m_1 = 15,0340 \text{ uma}$) es aquel detectado en un tiempo de vuelo de $t_1 = 6,027 \mu\text{s}$, se puede encontrar, mediante la ecuación 4.4, que el ión COH^+ ($m_2 = 29,0175$) estaría ubicado en un tiempo $t_2 = 8,373 \mu\text{s}$. Como se puede ver en la tabla 15, el ión detectado con un tiempo similar al esperado para COH^+ corresponde al pico en $7,668 \mu\text{s}$. De la misma manera se puede hacer el cálculo para identificar cualquier otra masa obtenida bajo las mismas condiciones experimentales.

Tabla 15. Resumen de los datos obtenidos tras el ajuste de los espectros de masas de acetona (muestra1).

	t(μs)	A	±	FWHM	R*
5y 4kV	3,807	11,815	1,023	1,118	1,700
	6,027	36,249	0,727	0,912	3,300
	7,668	96,855	0,620	1,205	3,180
	9,231	77,135	0,729	1,834	2,520
	11,567	21,330	0,573	1,451	3,990
	4y 3kV	3,551	30,160	2,326	1,523
6,645		82,527	1,953	1,196	2,780
8,706		173,301	2,046	1,417	3,070
10,148		130,174	1,779	1,118	4,540
11,503		88,77	1,778	1,473	3,900
13,139		70,093	1,562	2,667	2,460
3y 2kV	2,668	22,033	1,737	0,995	1,340
	7,822	44,587	0,637	1,567	2,500
	10,280	69,532	0,534	1,469	3,500
	12,061	30,202	0,427	1,228	4,910
	13,876	13,441	0,515	1,951	3,560

*Resolución

El resultado de los iones que fueron asociados a los diferentes picos de los espectros de masas y el tiempo de vuelo esperado según la ecuación 4.4 (t_{teo}) se encuentran en la tabla 16.

Tabla 16. Iones asociados a los espectros de masas.

	t(μs)	t_{teo}(μs)	Ión	Masa (uma)
5y 4kV	6,027	--	CH ₃ ⁺	15,034
	7,668	8,373	COH ⁺	29,017
	9,231	10,198	CH ₃ CO ⁺	43,044
	11,567	11,846	CH ₃ COCH ₃ ⁺	58,078
4 y 3 kV	6,645	--	CH ₃ ⁺	15,034
	8,706	9,298	COH ⁺	29,017
	10,148	11,244	CH ₃ CO ⁺	43,044
	11,503	11,503	CH ₃ COCH ₃ ⁺	58,078
3y 2kV	7,822	--	CH ₃ ⁺	15,034
	10,280	10,945	COH ⁺	29,017
	12,061	13,235	CH ₃ CO ⁺	43,044
	13,876	15,374	CH ₃ COCH ₃ ⁺	58,078

Si se realiza la gráfica de la masa vs el tiempo hallado en la tabla 15, se puede determinar la curva de ajuste para las diferentes configuraciones experimentales, los resultados se resumen en la tabla 17 y en la figura 38.

Tabla 17. Ecuación de ajuste de la gráfica m vs el tiempo de vuelo de los iones

Voltaje en las placas	Ecuación de ajuste
5y 4kV	$0,673X+0,389X^2$
4 y 3 kV	$-1,683X+0,584X^2$
3y 2kV	$-1,0116X+0,376X^2$

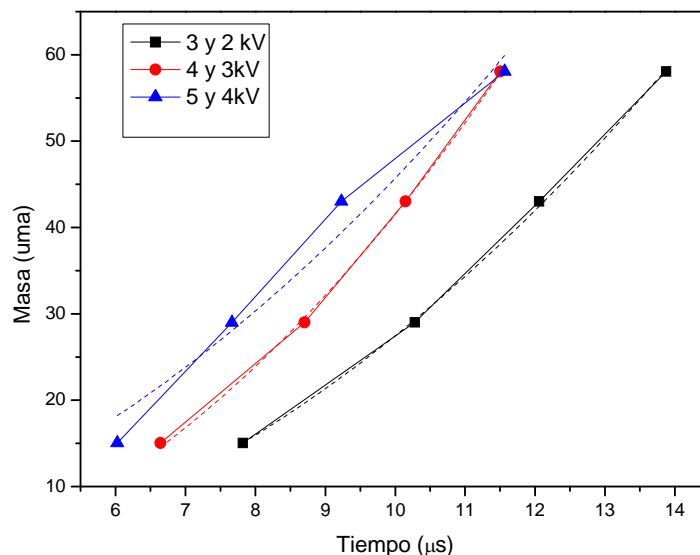


Figura 38. Gráfica de la masa vs el tiempo de vuelo de los iones de acetona para distintos voltajes aplicados en las placas aceleradoras. Las líneas punteadas son las líneas de ajuste con intercepto $y = 0$.

Como se puede observar en la figura 38, la tendencia $m = A' t^2$, donde A' es una constante, no es muy clara. Sin embargo, se debe considerar que la baja resolución de los espectros de masas dificulta el ajuste de la posición de los picos.

Adicionalmente, para llevar a cabo una calibración adecuada del equipo, es necesario una mayor cantidad de iones de referencia, sin embargo, el ajuste gaussiano hecho para la acetona no pudo ser implementado para el metanol y el antraceno debido a que sus picos iónicos se solapan a tal grado que es difícil ubicar su posición central. En el anexo E se encuentran resumidos los resultados obtenidos para un segundo muestreo de acetona hecho bajo las mismas condiciones descritas en la tabla 14.

4.2.5 Resolución de los espectros de Acetona

El valor promedio de la resolución obtenida para los espectros de Acetona es de 3.02. En adelante se explicará los motivos por los cuales la resolución obtenida es tan baja.

Según lo explicado por Wiley y Mc Laren [26] el valor de d/s_0 debe cumplir con la condición 4.4 como se mostró de manera más detallada en el primer capítulo.

$$\frac{d}{s_0} < \frac{k_0 - 3}{k_0} \frac{D}{2s_0} \quad (4.4)$$

Los valores calculados para la ecuación 4.4 están resumidos en la tabla 18, donde el valor de k_0 es el reportado en la tabla 13. Como se puede observar, la condición requerida para minimizar el ancho temporal debido a efectos de la posición inicial de los iones se cumple.

Debe considerarse además que la posición inicial de los iones debe ser del orden de las dimensiones del punto focal del láser ($\sim 34\mu\text{m}$) por lo que Δs , el espaciamiento entre los iones, es muy pequeño y la expresión que permite estimar la dispersión temporal debido a espaciamientos espaciales (4.5) se puede despreciar.

Tabla 18. Datos obtenidos para la condición de enfoque espacial.

d/s_0	$\frac{k_0 - 3}{k_0} \frac{D}{2s_0}$
9	53,00
7	45,35
5	50,40

$$\Delta T_{\Delta s} = \sum_{n=1}^{\infty} \left(\frac{d^n T}{ds_s^n} \right) \frac{(\Delta s)^n}{n!} \quad (4.5)$$

El ancho de los picos entonces es debido a la dispersión de velocidades iniciales de los iones y a factores experimentales (estabilidad del campo eléctrico, estabilidad del disparador (trigger) láser, ancho de banda, entre otros).

Como se mencionó en el capítulo 2, el osciloscopio permite tomar 2500 datos por cada muestreo, esto quiere decir que en la escala de 1 μ s/div cada punto es obtenido con cada 0.004 μ s y en la escala de 2.5 μ s lo hace cada 0.01 μ s. Pese a que la primera escala permite un muestreo con mayor precisión temporal, los espectros de masas no alcanzan a ser mostrados completamente como se ve en la figura 39, y tampoco se visualiza una mejora en la resolución del espectro.

En el anexo D, se encuentran los espectros ajustados para las otras dos configuraciones experimentales. Los resultados del centro (t), área, el ancho a la altura media (FWHM) de los picos y la resolución ($R = t/2 * FWHM$) se resumen en la tabla 15.

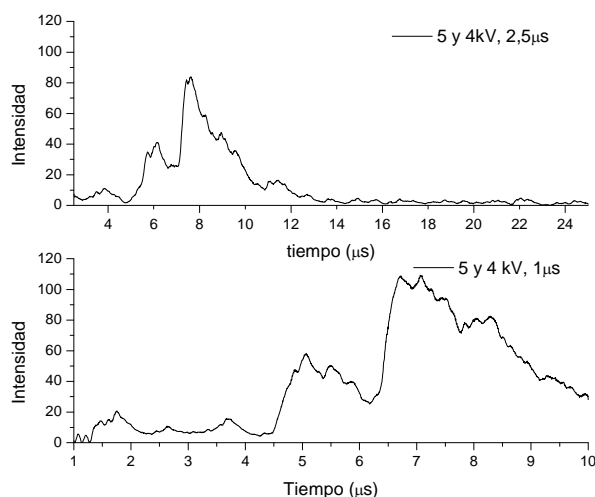


Figura 39. Espectros de acetona tomados con placas aceleradoras a 5kV y 4kV para distintas escalas temporales.

Se puede estimar entonces que el ancho temporal de los picos es afectado de manera mucho más significativa por la dispersión de la energía inicial de los iones. Como se mencionó en el capítulo uno, Cotter señala que las fuentes de ionización láser aumentan la energía inicial de los iones a valores que superan los 10^3 eV [45, 46]. Cabe entonces estimar el valor de la energía inicial esperada para iones con anchos temporales como los encontrados en los resultados experimentales.

La expresión 4.6 relaciona la dispersión temporal y la energía inicial de los iones

$$\Delta T_{\theta} = 1.02 \frac{2(2mU_0)^{1/2}}{qE_s} \quad (4.6)$$

En la práctica ΔT_{θ} es el ancho a la altura media del pico (FWHM). En la siguiente tabla, se resumen los resultados obtenidos para la energía inicial de los iones.

Tabla 19. Energía inicial estimada de los iones de acetona.

Masa (uma)	FWHM (μ s)	U_0 (eV)
27,301	1,225	4391,700
46,039	1,364	3074,380
64,202	1,393	2383,200

Se realiza una simulación en el programa SIMION versión 7.0 donde se utiliza un voltaje de 4kV y 3kV entre las dos primeras placas y se escogen 10 iones de cada especie molecular de la tabla 18, de manera que la dispersión de la energía inicial de estos iones sea $U_0/10$ y partan de la misma posición inicial. El espectro obtenido se muestra en la figura 40 y los resultados del tiempo de vuelo y el FWHM en la tabla 20.

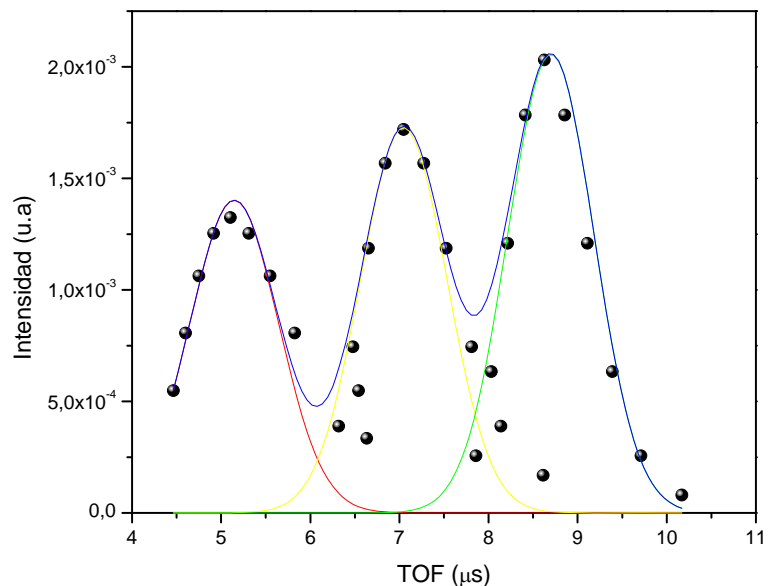


Figura 40. Espectro de iones de Acetona con dispersión inicial U_0 , simulados en el programa SIMION.

Tabla 20. Comparación del ancho y el TOF experimental y simulado en SIMION.

T_{Exp}^*	T_{sim}^{**}	$FWHM_{exp}$	$FWHM_{sim}$	$\%E_{FWHM}$
6,645	5,146	1,196	1,173	1,960
8,706	7,049	1,417	1,142	23,600
10,148	8,747	1,118	1,142	2,100

* Valor obtenido experimentalmente

** Valor del TOF obtenido en la simulación.

Según se muestra en los resultados de la figura 41 y de la tabla 19, efectivamente una dispersión de la energía inicial del orden encontrado en la tabla 18 puede ser la principal causante del ensanchamiento de los picos de los espectros de masas hallados experimentalmente.

Se observa también que el tiempo esperado para los iones es menor que el tiempo obtenido en la simulación ($\sim 1.5\mu\text{s}$), esto puede ser debido a pérdidas de energía y por tanto de velocidad de los iones a causa de choques con partículas no ionizadas presentes en la cámara.

5. CONCLUSIONES

- Se diseñó y construyó un espectrómetro de masas con analizador de tiempo de vuelo, fuente de ionización láser, unas placas de microcanales (MCP) como método de detección y una entrada de muestra tipo efusión.
- Se usó el programa SIMION versión 7.0 con el objetivo de optimizar las condiciones de operación del TOF-MS, además fue posible estimar también el efecto de la dispersión de la energía inicial y de la posición inicial de los iones en la resolución del equipo.
- El sistema experimental construido permite obtener espectros de masas de sustancias sencillas que sean volátiles como la Acetona y el Metanol y sustancias sólidas que sublimen con facilidad como el Antraceno.
- Se verifica la ionización de sustancias sencillas (Acetona, Metanol y Antraceno) con el uso de un láser Nd:YAG con 8ns de ancho temporal y con longitud de onda de 532nm.
- La resolución obtenida para el equipo es del orden de 3. La baja resolución es debida a la dispersión de la energía inicial de los iones producto del sistema de entrada de la muestra y del sistema de ionización.
- La baja resolución del equipo hace poco viable el estudio de espectros de masas complejos, pues no es posible discernir la posición temporal de los iones.
 - Los ajustes de los espectros de Acetona permiten estimar la presencia de los iones COH^+ , CH_3CO^+ y $\text{CH}_3\text{COCH}_3^+$ con un error de 6, 7 y 10% respectivamente.

6. RECOMENDACIONES

- El sistema de entrada de la muestra debe ser cambiado por un sistema que permita disminuir la dispersión inicial de las velocidades de los iones y que logre una rápida recuperación del vacío en la cámara, puesto que el recorrido libre medio de los iones puede verse fuertemente afectado por las presiones requeridas para la visualización de los espectros.
- Es recomendable adquirir un sistema de adquisición de datos que permita una mayor cantidad de datos por muestreo y que además optimice el tiempo de registro de un espectro de masas, que actualmente toma alrededor de cuatro horas para 500 cuentas. Un ejemplo de este sistema es un Turbo-MCS EG&G ORTEC.
- Es recomendable también adquirir fuentes de voltaje más precisas y estables, ya que es de vital importancia que el voltaje entre las placas sea lo más uniforme posible.

BIBLIOGRAFÍA

- [1] B.A. Mamyrin, Time-of-flight mass spectrometry (concepts, achievements, and prospects), *International Journal of Mass Spectrometry* 206 **(2001)** 251–266.
- [2] S. A. McLuckey* y J. M.I Wells, Mass Analysis at the Advent of the 21st Century, *Chemical Review*, 101 **(2001)**571-606.
- [3] D. A. Gobeli, J. J. Yang, y M. A. El-sayed, Laser Multiphoton Ionization-Dissociation Mass Spectrometry, *Chemical Review*, 85**(1985)**529-554.
- [4] C. Weickhardt, C. Grun y J.Grotemeyer, Fundamental and Features of analytical laser mass spectrometry with ultrashort laser pulses, *Mass spectra*, 4 **(1998)** 239-244.
- [5] M.A. Grayson,Measuring Mass:From Positive Rays to Proteins. Chemical Heritage Press: Philadelphia. Ed. **(2002)**
- [6] E. Hoffmann and V. Stroobant,Mass Spectrometry: Principles and Applications, 3rd ed. John Wiley & Sons: Chicester,**(2007)**, England.
- [7] A. El-Aneed, A. Cohen, y J.Banoub, Mass Spectrometry, Review of the basics:Electrospray, MALDI, and Commonly Used Mass Analyzers, *Applied Spectroscopy Reviews*, 44**(2009)** 210–230.
- [8] K, B, Thomer, Combined with mass spectrometry, *Chemical Review*,101**(2001)**297-328.
- [9] R. M. Silverstein, F. X. Webster, D. J. Kiemle. Spectrometric identification of organic compounds, John Wiley and songs **(2005)**.

- [10] S. D. Hanton, Mass Spectrometry of Polymers and Polymer Surfaces, Chemical Review, 101(2001)527-569.
- [11] S. D. Richardson, Mass Spectrometry in Environmental Sciences, Chemical Review, 101(2001)211-254.
- [12] S. A. Hofstadler and R. H. Griffey, Analysis of Noncovalent Complexes of DNA and RNA by Mass Spectrometry, Chemical Review, 101(2001)377-390.
- [13] L.Przybilla, J. D. Brand, K. Yoshimura, H. Joachim y K.Müllen, MALDI-TOF Mass Spectrometry of Insoluble Giant Polycyclic Aromatic Hydrocarbons by a New Method of Sample Preparation, Analytical Chemistry, 72(2000)4591-4597.
- [14] D. H. Chace, Mass Spectrometry in the Clinical Laboratory, Chemical Review, 101(2001)445-477.
- [15] A. A. Herod, K. D. Bartle and R.Kandiyoti, Characterization of Heavy Hydrocarbons by Chromatographic and Mass Spectrometric Methods: An Overview, Energy & Fuels, 21(2007)2176-2203.
- [16] R. C. Murphy, J. Fiedler, y J.Hevko, Analysis of Nonvolatile Lipids by Mass Spectrometry, Chemical Review, 101 (2001)479-526.
- [17]D. B. Kassel, Combinatorial Chemistry and Mass Spectrometry in the 21st Century Drug Discovery Laboratory, Chemical Review, 101(2001)255-267.
- [18] S. Acevedo, L. B. Gutierrez, G.Negrin, y J. C. Pereira, Molecular Weight of Petroleum Asphaltenes: A Comparison between Mass Spectrometry and Vapor Pressure Osmometry, Energy & Fuels, 19(2005) 1548-1560.

- [19] A.E. Cameron, D.F. Eggers, An Ion Velocitron, Review of Scientific Instrument 19 **(1948)** 605.
- [20] N.I. Ionov, B.A. Mamyrin, Resonance magnetic mass spectrometer with high resolving power, Zh. Tekh. Fiz., 23 **(1953)** 2104-2106.
- [21] M. M. Wolff, W. E. Stephens, A Pulse Mass Spectrometer with Time Dispersion, Review of Scientific Instrument, 24**(1953)**616-624.
- [22] H.S. Katzenstein, S.S. Friedland, New time Of Flight Mass Spectrometer, Review of Scientific Instrument, 26 **(1955)** 324.
- [23] E.I. Agishev, N.I. Ionov, Mass spectroscopy with pulsed ion source, Zh. Tekh. Fiz. 28 (1958) 1775; Soviet Physics - Technical Physics, 3 **(1958)** 1638.
- [24] E.I. Agishev, N.I. Ionov, Zh. A Pulsed Mass Spectroscopy, Tekh. Fiz. 26 (1956) 203; Soviet Physics - Technical Physics, 1 **(1956)** 201.
- [25] R. Craig Watson, Jr. Laser-Ionization Time-of-Flight Mass Spectrometry of High Molecular Mass Inorganic Complexes. Tesis Master of Science In Chemistry, **(1997)**.
- [26] W. C. Wiley and I. H. McLaren, Time of Flight Mass Spectrometer with Improved Resolution, The Review Of Scientific Instrument, 26**(1955)** 12-21.
- [27] D. P. Secombe and T. J. Reddish. Theoretical study of space focusing in linear time-of-flight mass spectrometers. Review of scientific instruments, 72**(2001)** 1330-1338.
- [28] V. M. Doroshenko, Ideal space focusing in a time of flight mass spectrometer: an optimization using an analytical approach. Mass spectrum, 6**(2000)** 491-499.

[

29] K.W.D. Ledingham, R.P. Singhal, High intensity laser mass spectrometry - a review, *International Journal of Mass Spectrometry and Ion Processes*, 163 **(1997)** 149-168.

[30] R.W. Ditchburn and F. L. Arnot, *Proc. Roy. Soc. The Ionization Of Potassium vapor*, London A, A123**(1929)**, 516-536.

[31] P. M. Johnson, M. R. Berman and D. Zakheim, The multiphoton ionization spectrum of Benzene *J. Chemical Physics*, 64**(1976)**4143-4149.

[32] G. Petty, C.Tai and F. W. Dalby, Nonlinear Resonant photoionization in molecular Iodine, *Physical Review Letter*, 34**(1975)** 1207-1209,

[33] N. K. Bereshetskaya, G. S. Voronov, G. A. Delone, N. B. Delone, and G. K. Piskova, *Sov. Phys. JETP(Engl. Transl.)*, 31**(1970)** 403-405

[34] S. L. Chin, Multiphoton Ionization of Molecules, *Physical Review Letter*A, 4**(1971)** 992-996.

[35] Alrik. J. van den Brom, MakisKapeliou, Theofanis N. Kitsopoulos, N. Hendrik Nahler, bBr Cronin and Michael N. R. Ashfold, Photodissociation and photoionization of pyrrole following the multiphoton excitation at 243 and 364.7 nm, *Physical Chemistry Chemical Physics*, 7**(2005)**892 – 899.

[36] C. Majumder, O.D. Jayakumar, R.K. Vatsa, S.K. Kulshreshtha, J.P. Mittal, Multiphoton ionisation of acetone at 355 nm: a time-of-flight mass spectrometry study, *Chemical Physics Letters*, 304 **(1999)**51–59.

[37] J.C. Poveda, A. Guerrero, I. Alvarez, C. Cisneros, Multiphoton ionization and dissociation of naphthalene at 266, 355, and 532nm, *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 215 **(2010)** 140–146.

[38] P. Sharma, R.K. Vatsa, D.K. Maity, S.K. Kulshreshtha, Laser induced photodissociation of CH₂Cl₂ and CH₂Br₂ at 355 nm: an experimental and theoretical study, *Chemical Physics Letters*, 382 **(2003)** 637–643.

[39] T. Hatamoto, M. Okunishi, T. Lischke, G. Prümper, K. Shimada, D. Mathur, K. Ueda, Strong-field ionization of alcohols: An electron spectroscopic study of ionization dynamics, *Chemical Physics Letters*, 439 **(2007)** 296–300.

[40] N.P. Lockyer *, J.C. Vickerman, Multiphoton ionization mass spectrometry of small biomolecules with nanosecond and femtosecond laser pulses, *International Journal of Mass Spectrometry*, 176 **(1998)** 77-86.

[41] E. Mejía. Estudio De La Estructura, Fotoionización Y Fotodisociación Molecular Por Absorción Múltiple De Fotones. México, 2004, 4 - 42p. Trabajo de postgrado (Doctor En Ciencias Químicas) Universidad Nacional Autónoma de México. Centro de Ciencias Físicas-UNAM.

[42] A. Requena Rodríguez, J. Zúñiga Román. Espectroscopia. Capítulo 7. Edt. Prentice Hall.

[43] Andrew Bolder. Method and apparatus for ion axial spatial distribution focus. UK patent, **(2009)**.

[44] Jordan tof products, inc. TOF fundamentals tutorial **(2009)**.

[45] B. A. Mamyrin. Laser assisted reflectron time-of-flight mass spectrometry, International Journal of Mass Spectrometry Ion Processes, 131(1994) 1-19.

[46] S. P. Khare, S. Prakash, W.J. Meath, Dissociative ionization of NH_3 and H_2O molecules by electron impact, International Journal of Mass Spectrometry Ion Processes, 88(1989) 299-308.

[47] Michael Guilhaus, Principles and Instrumentation in Time-of-flight Mass Spectrometry, Journal of mass spectrometry, 30 (1995) 1519-1532.

[48] Joseph Ladislav Wiza, Microchannel plate detectors, Nuclear Instruments and Methods, 162(1979)587- 601.

[49] B. E. Sanabria. Diseño Y Optimización De Un Tubo De Tiempo De Vuelo – TOF- Para El Estudio De La Multifotoionización Molecular. Trabajo de grado para optar por el título de Químico, Universidad industrial de Santander, (2009).

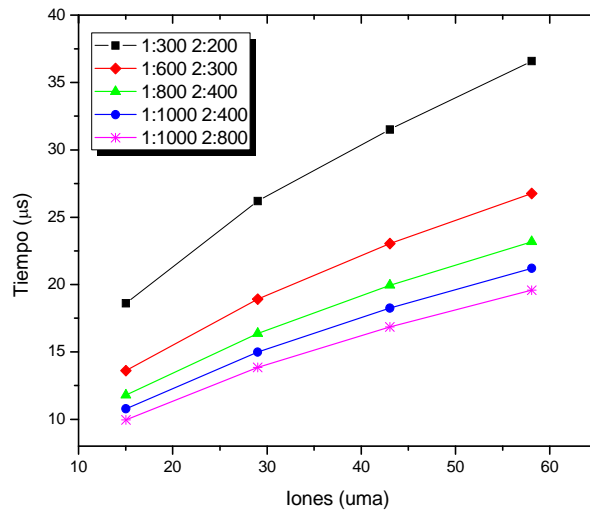
[50] J. E. Mejía. Diseño E Implementación De Un Tubo De Tiempo De Vuelo Para El Estudio De Especies Moleculares Por Medio De Espectroscopía De Masas. Trabajo de grado para optar por el título de Físico, Universidad industrial de Santander, (2009).

ANEXOS

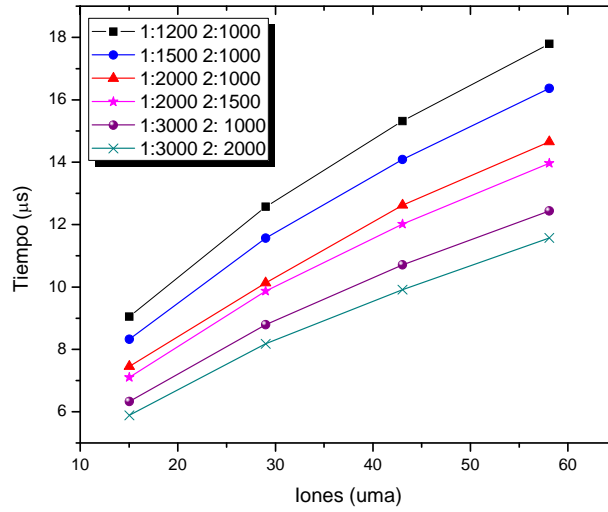
ANEXO A. RESULTADO DE LA SIMULACIÓN

Las siguientes figuras resumen los resultados obtenidos por el programa SIMION versión 7.0 para el tiempo de vuelo de los iones de Acetona a bajos, medios y altos voltajes.

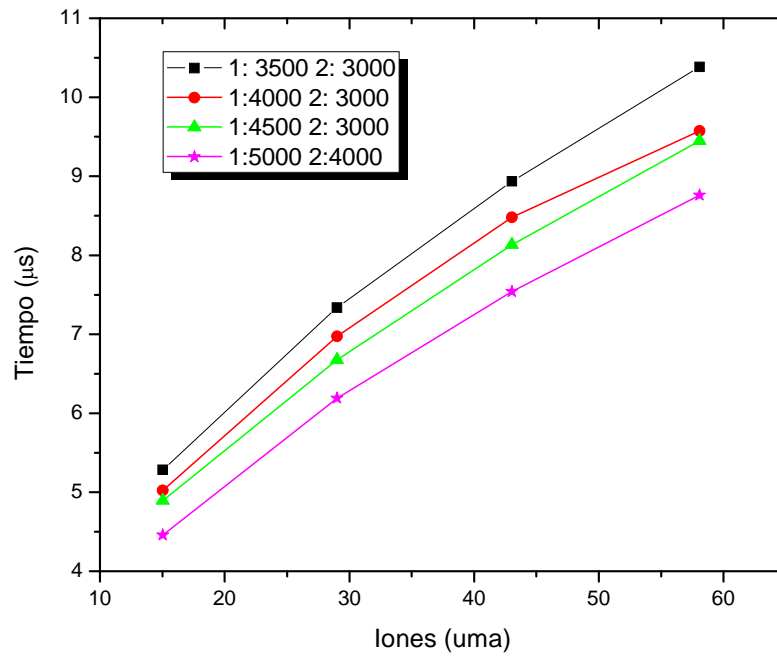
- Resultados de voltajes no superiores a 1000V:



- Resultado de voltajes entre 1000V y 3000V:



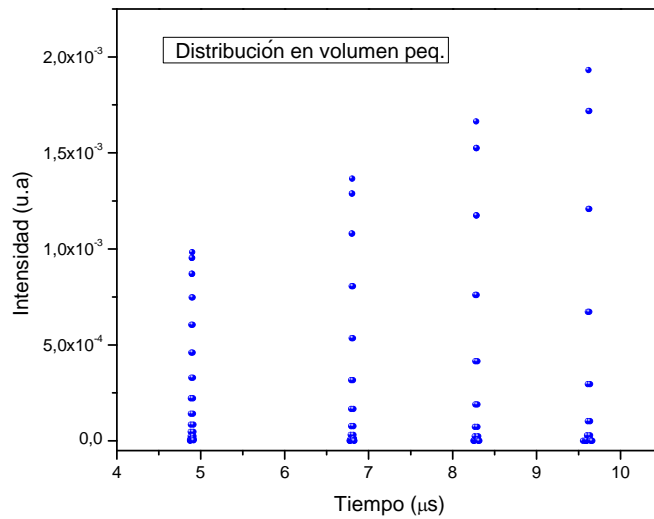
- Resultados con voltajes entre 3000V y 5000V.



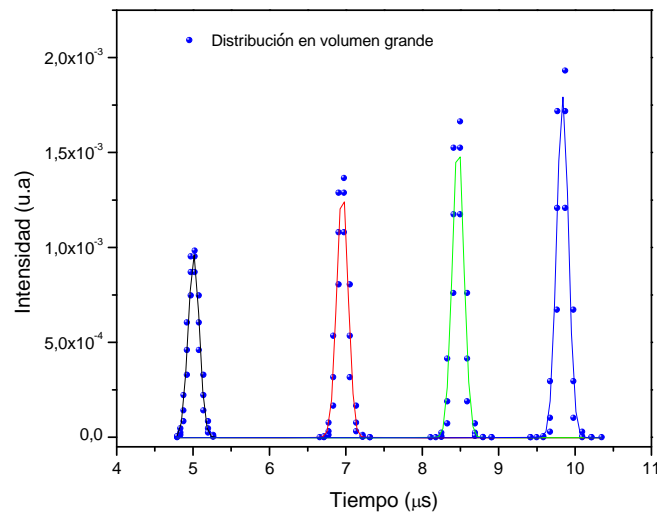
ANEXO B. ESPECTROS DE MASA DE ACETONA

Espectros de masas de Acetona con dispersión de la posición inicial de sus iones. Resultados obtenidos en el simulador SIMION 3D para voltaje en las placas de 4000V y 3000V.

- Distribución de la posición inicial en un volumen pequeño:

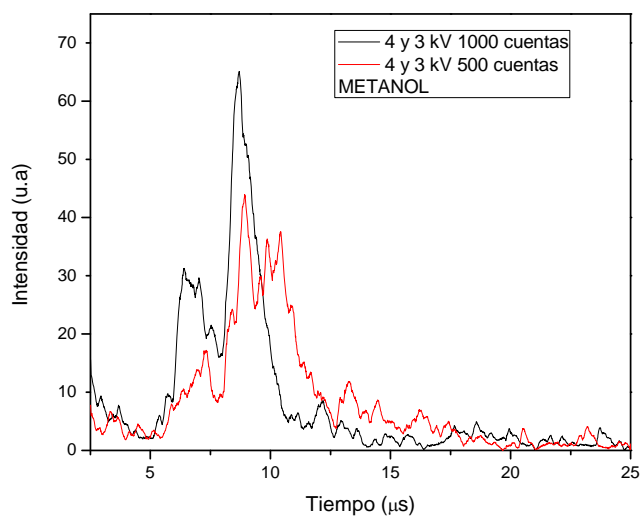
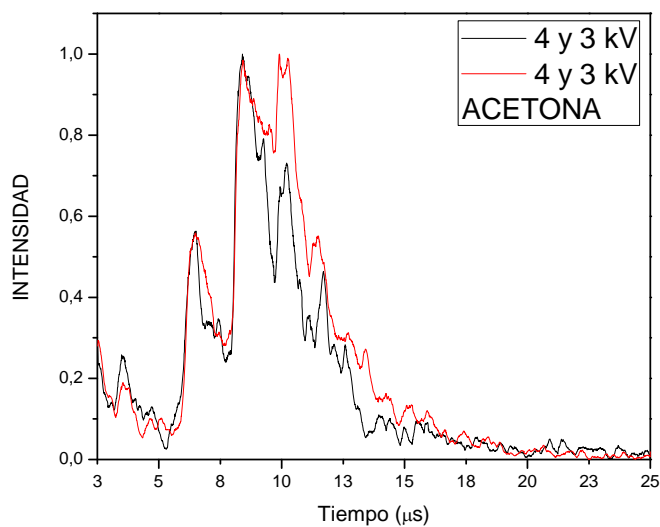


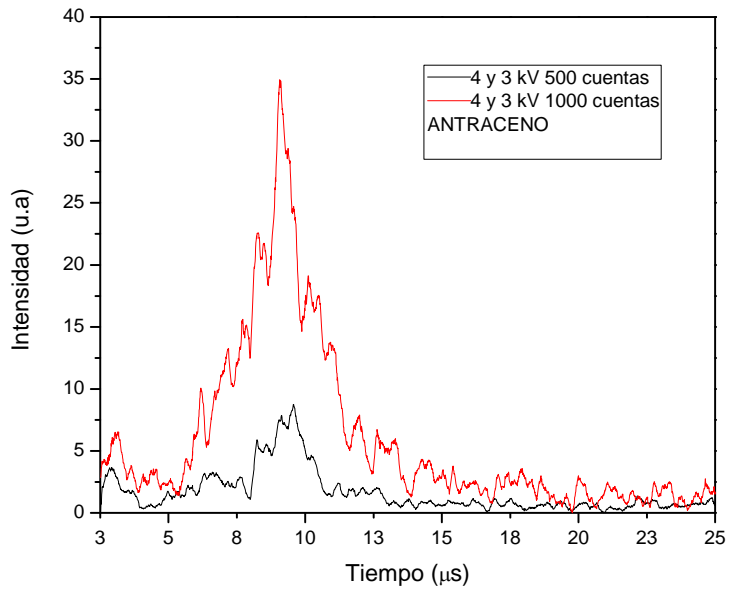
- Distribución de la posición inicial en un volumen grande:



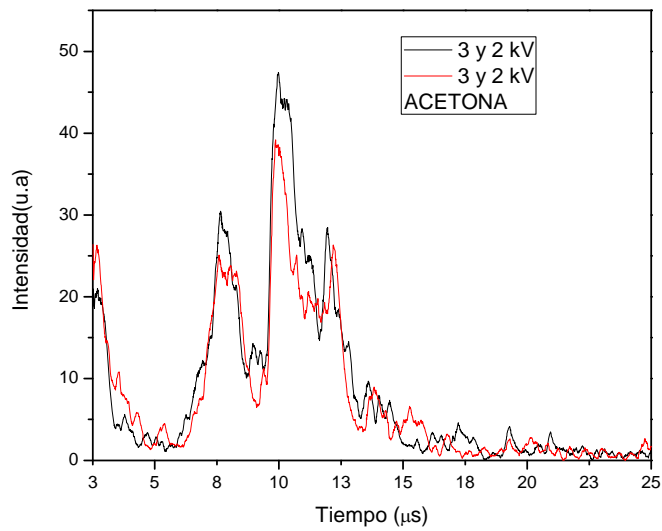
ANEXO C. RESULTADOS EXPERIMENTALES DE ESPECTROS DE MASA

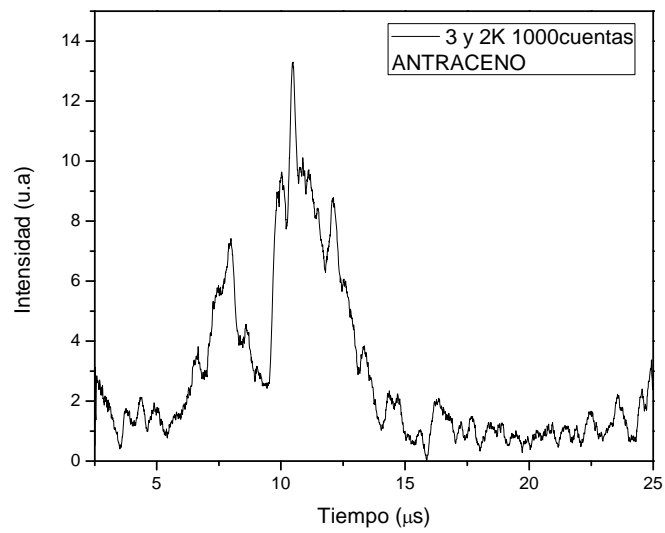
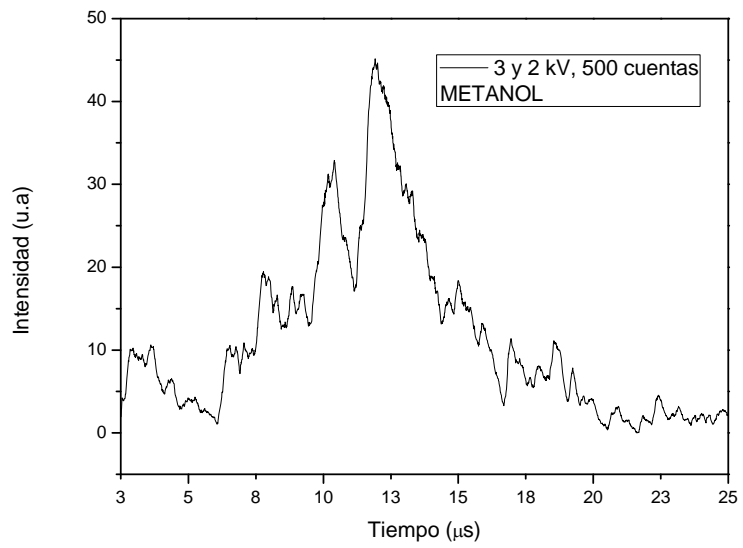
Resultados experimentales de espectros de masas de Acetona, Metanol y Antraceno con voltaje en las placas aceleradoras de 4000V y 3000V.





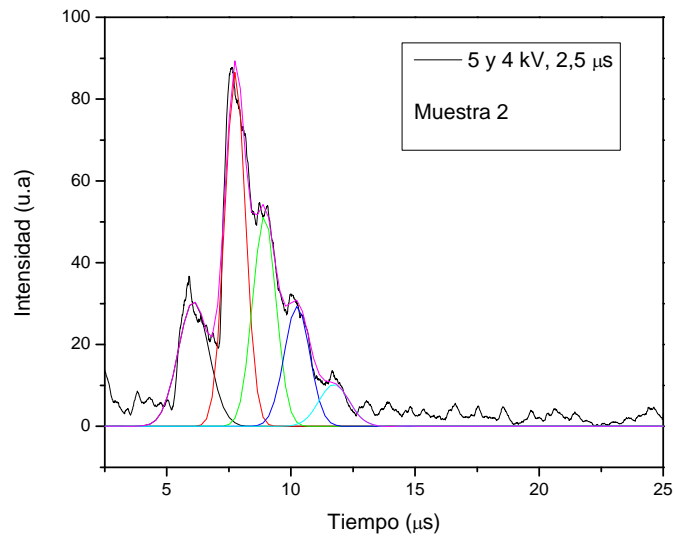
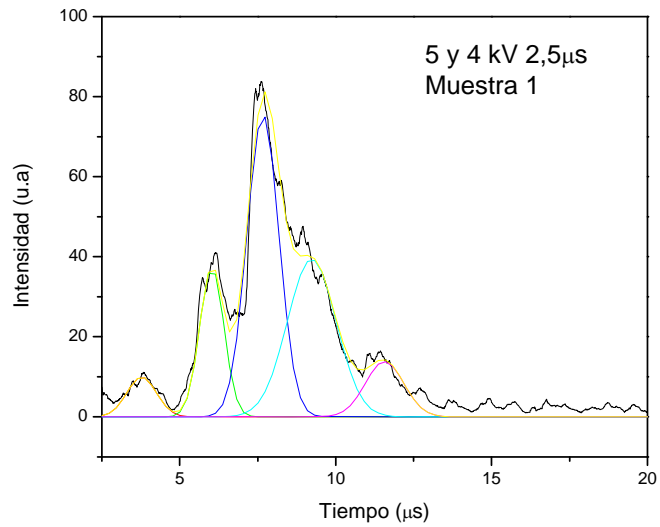
Resultados experimentales de espectros de masa de Acetona, Metanol y Antraceno a voltajes aceleradores de 3000V y 2000V.



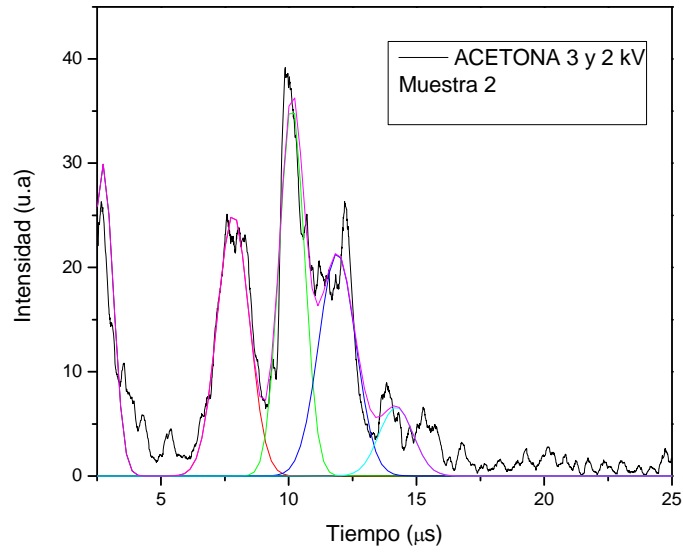
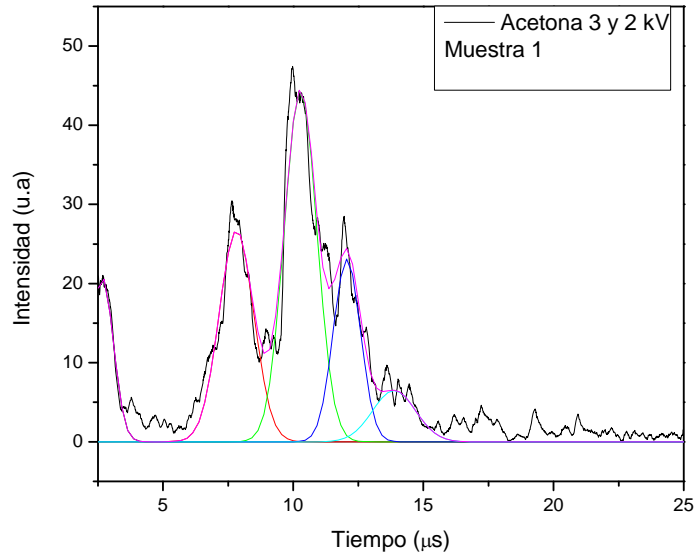


ANEXO D. AJUSTE DE LOS ESPECTROS DE MASA

Ajuste de los espectros de masas de la Acetona obtenidos con voltaje en las placas de 5000V y 4000V



Ajuste de los espectros de masa de Acetona a voltajes de 3000V y 2000V



Resumen de los resultados obtenidos de la masa y el tiempo de vuelo de la segunda muestra de Acetona ajustados según la siguiente ecuación:

$$y = y_o + \frac{A}{w\sqrt{\pi/2}} e^{-\frac{2(x-x_c)^2}{w^2}}$$

		t(μs)	A	FWHM (μs)
		ACETONA	5y 4KV	6,075
7,752	90,048			0,976
8,927	60,192			1,098
10,241	37,747			1,201
11,737	15,704			1,441
4y 3KV	3,565		18,955	1,461
	6,661		45,925	1,655
	8,697		77,601	1,258
	10,159		40,974	0,993
	11,397		22,440	1,141
	12,434		20,470	1,606
3y 2KV	2,726		--	--
	7,824		39,361	1,473
	10,121		43,859	1,154
	11,899		38,508	1,694
	14,203		11,048	1,569

ANEXO E. RESULTADOS DE LOS IONES DE ACETONA

Iones de acetona asociados a los espectros de masa de la segunda muestra:

	t(μs)	T_{teo}(μs)	Ión	Masa (uma)
5y 4kV	6,075	--	CH ₃ ⁺	15,034
	7,752	8,500	COH ⁺	29,017
	8,927	10,274	CH ₃ CO ⁺	43,044
	10,241	11,940	CH ₃ COCH ₃ ⁺	58,078
4 y 3 kV	6,661	--	CH ₃ ⁺	15,034
	8,697	9,278	COH ⁺	29,017
	10,159	11,271	CH ₃ CO ⁺	43,044
	11,397	13,092	CH ₃ COCH ₃ ⁺	58,078
3 y 2kV	7,824	--	CH ₃ ⁺	15,034
	10,121	10,948	COH ⁺	29,017
	11,899	13,239	CH ₃ CO ⁺	43,044
	14,203	15,381	CH ₃ COCH ₃ ⁺	58,078

Ajuste de las gráficas m vs el tiempo de vuelo de los iones de acetona de la muestra 2:

Voltaje en las placas	Ecuación de ajuste
5y 4kV	-0,447X+0,326X ²
4 y 3 kV	-1,900X+0,609X ²
3y 2kV	-3,283X+0,712X ²

