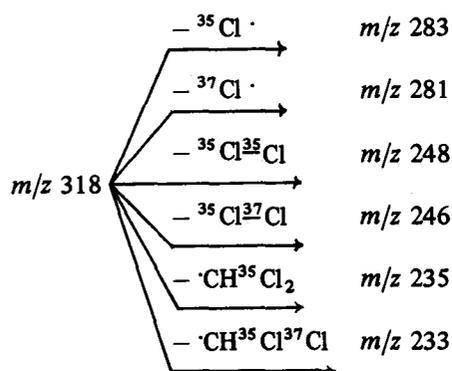


Fig. 4 Espectros de MIKE dos íons moleculares de DDE:
 a) - $M_1 = 316$
 b) - $M_1 = 318$



Verificamos este mesmo comportamento nos fragmentos de m/z 235 e 237 do DDT (Figura 5) e nos fragmentos de m/z 246 e 248 do DDE (Figura 6). Assim os íons de m/z 235 do DDT e de m/z 246 do DDE fragmentam pela perda de $^{35}\text{Cl} \cdot$ e $^{35}\text{Cl}^{35}\text{Cl}$ enquanto que os íons de m/z 237 e m/z 248 dos mesmos fragmentam pela perda de $^{35}\text{Cl} \cdot$, $^{37}\text{Cl} \cdot$ e $^{35}\text{Cl}^{37}\text{Cl}$.

CONCLUSÃO

Estes exemplos mostram o poder da técnica de "Mass-analysed ion Kinetic energy spectroscopy" (MIKES). Tra-

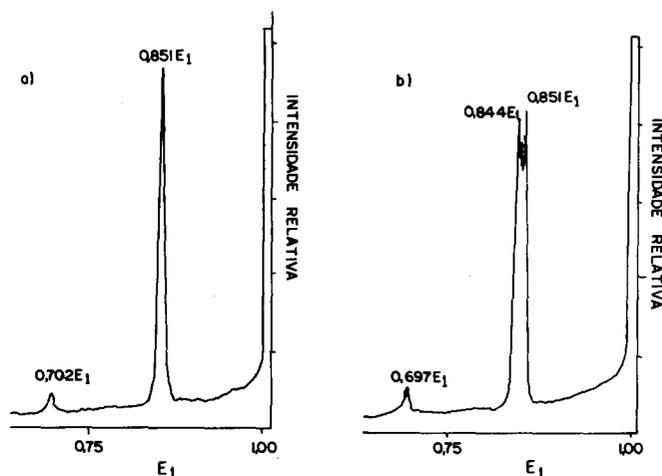


Fig. 5 Espectros de MIKE dos fragmentos $(M - \text{CCl}_3)^+$ de DDT:
 a) - $M_1 = 235$
 b) - $M_1 = 237$

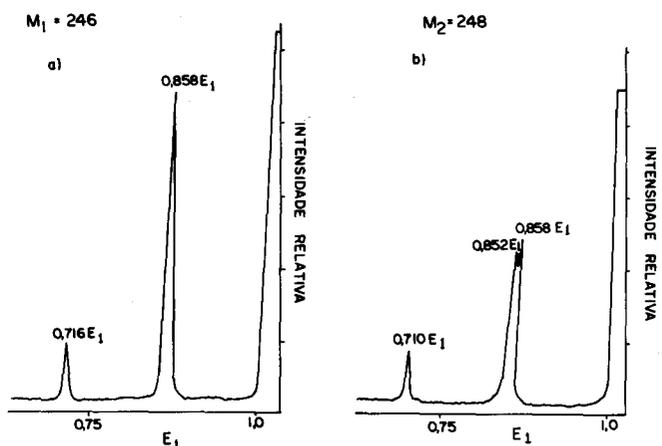


Fig. 6 Espectros de MIKE dos fragmentos $(M - \text{Cl}_2)^+$ de DDE:
 a) - $M_1 = 246$
 b) - $M_1 = 248$

ta-se de uma maneira de estabelecer a fragmentação de íons que são separados pela relação m/z pelo setor magnético do espectrômetro de massas e com isto podemos observar detalhes informativos de fragmentação que não são possíveis pela análise do espectro de massas.

ARTIGO

MOBILIDADE DIFERENCIAL EM PLASMA

Shantappa S. Jewur
 Departamento de Química
 Universidade Federal do Rio Grande do Norte
 59000 - Natal - RN - Brasil

(Recebido 24/03/83)

A análise das substâncias químicas é geralmente feita usando cromatografia de gás¹, cromatografia de líquido² e cromatografia de camada delgada³. Nos casos onde é difí-

cil identificar e quantificar os compostos químicos com técnicas cromatográficas, a combinação de cromatografia de gás e espectrometria de massa (CG-EM)⁴ é frequentemente

usada. Nos anos recentes, as análises de concentração de ultra-traços das substâncias químicas estão ficando importantes em programas de controle de poluição. A técnica moderna chamada "Mobilidade Diferencial em Plasma (MDP)" está em fase de aperfeiçoamento e brevemente estará disponível aos químicos como um aparelho analisador de ultra-traços. O método MDP é também chamado cromatografia de plasma. O princípio envolvido na instrumentação do aparelho MDP combina funções físicas, químicas e eletrônicas⁵. O método MDP foi concebido e desenvolvido nos últimos 15 anos pelos cientistas da Franklin Corporation, West Palm Beach, Flórida, EUA. Esta técnica tem sido aplicada a uma grande variedade de estudos fundamentais e analíticos pelo grupo de pesquisa liderado por professor Karasek⁵⁻¹⁶ da Universidade de Waterloo, Canadá e outros¹⁷⁻¹⁹.

Um plasma é, por definição, um meio gasoso eletricamente condutor, consistindo de igual número de íons positivos e negativos. O título MDP é empregado para esta técnica devido a formação de igual número de íons-moléculas carregados positiva e negativamente, gerados por uma fonte de ionização radioativa (^{63}Ni) e arrastadas por um campo elétrico diferencial. Na medida que o detector recebe os íons-moléculas, os picos individuais de cada uma das espécies químicas da amostra serão registrados de acordo com a diferença na mobilidade de cada tipo de íon-molécula. O processo de separação de diferentes tipos de íons-moléculas no método MDP pode ser comparado ao termo associado com cromatografia de gás. Em MDP, o tempo requerido para um tipo particular de íon-molécula, isto é, o tempo de flutuação é característico da estrutura e da massa do íon-molécula. O tempo de flutuação, no método MDP, assemelha-se ao tempo de retenção em cromatografia de gás. O tempo de retenção em cromatografia de gás é o resultado da interação das moléculas gasosas com a fase estacionária, devido ao efeito de partição, enquanto elas estão sendo arrastadas pelo gás carregador para o detector. O tempo de retenção da cromatografia de gás depende de característica estrutural, polaridade e ponto de ebulição das amostras que serão analisadas. O mesmo se verifica para o tempo de flutuação, em MDP, devido à interação de íons-moléculas com o forte gradiente de campo elétrico. A operação funcional completa da técnica MDP é explicada com a ajuda de um diagrama de blocos mostrado na figura 1. O funcionamento

completo do método MDP e o princípio em que se baseia estão descritos nos quatro tópicos seguintes, a partir da introdução da substância a ser analisada no tubo de MDP até o registro final dos resultados na forma de plasmograma:

1. Formação do íon reagente;
2. Reação íon-molécula;
3. Separação de íons-moléculas;
4. Produção do plasmograma.

1. FORMAÇÃO DO ÍON REAGENTE.

A amostra ser analisada pode ser injetada diretamente no tubo da MDP pré-aquecido, no ponto de injeção, usando nitrogênio seco como gás transportador. É sempre conveniente, entretanto, injetar a amostra no cromatógrafo de gás, com o nitrogênio como gás transportador. Os gases efluentes do cromatógrafo de gás alimentam diretamente a MDP. A impossibilidade de análise dos componentes individuais da amostra por cromatografia de gás, devido ao problema de resolução de picos ou da insuficiente sensibilidade do cromatógrafo de gás pode ser superada pelo uso do método MDP. Ar seco (contendo uma pequena fração molar de vapor d'água, na ordem de 10^{-6}) é adicionado ao fluxo de nitrogênio, mantendo um fluxo conveniente da mistura gasosa através do tubo da MDP. A mistura gasosa passa sobre uma fonte β -radioativa, ^{63}Ni , tendo 10 milicurie de atividade, que ioniza as moléculas do gás. São então produzidos elétrons e íons nitrogênio e oxigênio positivos na região de ionização da MDP, através de uma série de etapas que acontecem em menos de um milésimo de segundo. O nitrogênio e o oxigênio positivamente carregados (N_2^+ e O_2^+) interagem com moléculas de água para produzir os íons reagentes do tipo $(\text{H}_2\text{O})_n\text{H}^+$. Da mesma maneira, ocorre uma ligação eletrônica com as espécies predominantes de oxigênio negativo para formar íons negativos hidratados do tipo $(\text{H}_2\text{O})_n\text{O}_2^-$. O valor do n depende da concentração do vapor d'água e da temperatura da célula MDP. Diferentes tipos de íons reagentes podem ser produzidos pela introdução, no tubo da MDP, de substâncias tais como óxido nítrico¹⁰, amônia¹³, dimetil-sulfóxido⁵, etc. Os íons reagentes produzidos quando é usado, por exemplo, óxido nítrico como molécula reagente, são: NO^+ , $(\text{H}_2\text{O})\text{NO}^+$, $(\text{H}_2\text{O})_2\text{NO}^+$, $(\text{H}_2\text{O})\text{H}^+$, $(\text{H}_2\text{O})_2\text{H}^+$.

2. REAÇÃO ÍON-MOLÉCULA.

Quando as moléculas da amostra a ser analisada entram no espaço de reação contendo os íons reagentes, ocorre a reação íon-molécula. Uma molécula orgânica com uma maior afinidade eletrônica arranca um elétron do oxigênio negativo hidratado, formando como produto o íon-molécula negativo. O próton do íon hidratado carregado positivamente pode ser transferido para uma molécula orgânica neutra, para produzir um íon-molécula positivo. Geralmente, as reações íon-molécula se completam dentro de um intervalo de tempo de 10 milésimos de segundo. Esse tempo é muito pequeno, por causa do grande número de colisões que ocorrem entre íons reagentes e as moléculas da amostra sob pressão atmosférica.

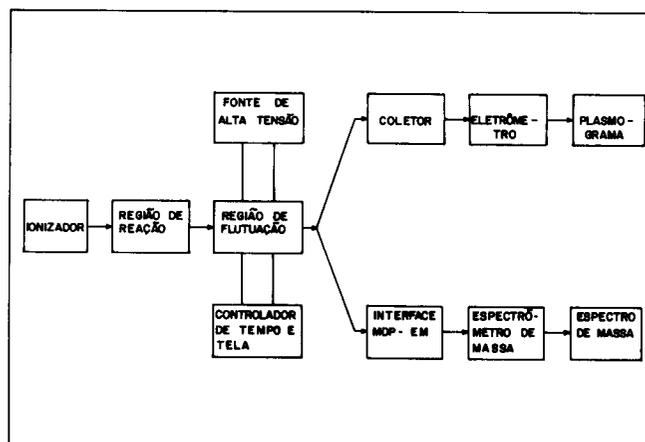


Fig. 1 Diagrama de bloco da mobilidade diferencial em plasma

Deve-se selecionar, para observação, os íons-moléculas positivos ou negativos, o que pode ser feito pela escolha da direção do campo elétrico da fonte de alta tensão. Os íons-moléculas carregados positivamente migrarão na direção do coletor quando a grade aceleradora é mantida em potencial zero (ver figura 2). O gradiente de voltagem no espaço de flutuação é mantido constante (200 a 300 V/cm) durante a análise.

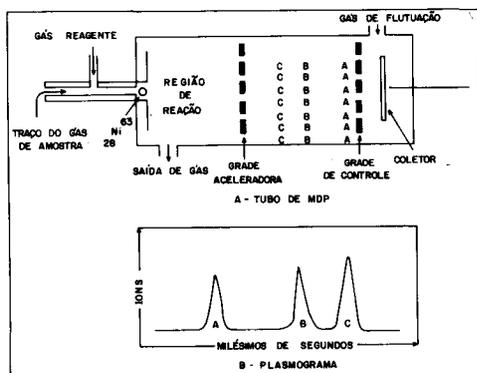


Fig. 2 Diagrama simplificado da produção do plasmograma

3. SEPARAÇÃO DE ÍONS-MOLÉCULAS.

A ionização, produção do íon reagente e formação do produto de íon-molécula ocorrem simultaneamente no tubo da MDP. A fim de separar os íons-moléculas de moléculas orgânicas e moléculas reagentes, um discreto pulso da mistura proveniente do espaço de reação é injetado na região de flutuação, abrindo-se a grade aceleradora durante 0,25 ou 0,5 milésimos de segundo, por meio de controle eletrônico de tempo e tela. Devido ao fato do gradiente de voltagem ser mantido constante na região de flutuação, os íons-moléculas carregados positiva ou negativamente são impelidos para baixo através do campo elétrico, até chegarem ao coletor. Um fluxo de nitrogênio seco é usado como gás de flutuação, como mostra a figura 2, o qual corre numa direção oposta à mobilidade dos íons-moléculas. Este gás de flutuação separa os íons-moléculas das moléculas neutras da amostra, e das espécies reagentes sem carga.

O tempo t , necessário para um íon-molécula particular atravessar da grade de controle ao coletor, é chamado tempo de flutuação. O valor do tempo de flutuação depende do tamanho, forma e massa do íon-molécula produzido. A mobilidade e o tempo de flutuação dos íons-moléculas são controlados pela voltagem aplicada e pela velocidade do fluxo do gás de flutuação, visto que a mobilidade dos íons-moléculas é diretamente proporcional ao gradiente do campo aplicado e inversamente relacionado ao fluxo do gás de flutuação.

Sob um fluxo constante do gás de flutuação, o valor do tempo de flutuação t do íon-molécula é dado pela relação,

$$t = \frac{d}{K_0 E} \times \frac{273}{T} \times \frac{P}{760} \text{ segundos}$$

onde d é o comprimento do espaço de flutuação em cm, K_0 a mobilidade reduzida em cm^2/Vs , E o gradiente de campo

elétrico em V/cm, T a temperatura em Kelvin e P a pressão em torr. Nesta expressão para o tempo de flutuação t , os valores de d , T , E e P podem ser fixados para uma série particular de análises experimentais pelo método MDP. Conseqüentemente, o valor da mobilidade reduzida, K_0 , difere de uma espécie química para outra sob condições experimentais idênticas. O valor de K_0 é função da estrutura e da massa da substância ser analisada. O tempo de flutuação de um íon-molécula pode variar entre 0 a 50 milésimos de segundo. Assim, a grade aceleradora é regulada para abrir automaticamente uma vez a cada 50 milésimos de segundo, permitindo que a mistura gasosa entre no espaço de flutuação. Uma análise de 20 ou 50 milésimos de segundo é registrada no plasmograma em 2 ou 5 minutos. Em outras palavras, depois que a grade aceleradora permite que a mistura contendo íons-moléculas entre na região de flutuação, o intervalo de atuação da grade de controle pode variar de 0 a 20 milésimos de segundo para um registro de duração de 2 minutos, ou de 0 a 50 milésimos de segundo para um registro de duração de 5 minutos.

4. A PRODUÇÃO DO PLASMOGRAMA.

Ficou claro, da discussão precedente, que existem íons-moléculas tanto positivos quanto negativos na porção frontal da região de flutuação. O tipo desejado de íon-molécula pode ser conduzido na direção do gradiente do campo elétrico. A magnitude da mobilidade reduzida K_0 é característica do traço da amostra. Além disso, quanto maior o valor de K_0 , menor será o tempo de flutuação t dos íons-moléculas. O tempo de flutuação t em MDP, tanto quanto o tempo de retenção em cromatografia de gás, é usado para identificar os traços de moléculas, originando picos no plasmograma. O plasmograma é basicamente o registro da corrente iônica, que é proporcional ao número de íons-moléculas que atingem o coletor, versus o tempo de flutuação em milésimos de segundo. No caso de tornar-se difícil a caracterização do traço de amostra pela técnica MDP, os íons-moléculas produzidos podem ser dirigidos do detector da MDP ao espectrômetro de massa, e a análise do traço da amostra pode ser feita pelos dados espectrais de massa. Os íons-moléculas são introduzidos no espectrômetro de massa por meio de um dispositivo de interface com uma abertura e eletrodos de direcionamento de íons, pela redução da pressão a 10^{-5} torr, requerida pelo espectrômetro de massa. Então, os íons-moléculas são liberados para a secção de análise do espectrômetro de massa. Os dados espectrais de massa, juntos com as informações fornecidas pelo plasmograma, proporcionam uma abundância de detalhes acerca da estrutura e da concentração da substância em estudo.

O mecanismo de produção de um plasmograma típico é explicado por meio do diagrama simplificado mostrado na figura 2. O fluxo de gás de flutuação separa a amostra sem carga, bem como as moléculas do gás reagente, dos íons-moléculas. Assim, as espécies químicas indesejáveis são jogadas fora através da saída (figura 2-A). Os íons-moléculas A, B e C se moverão para o coletor com diferentes velocidades, dependendo de suas diferenças de massa e estrutura, sob a

influência do gradiente de campo elétrico fixado. Os íons-moléculas A, que tem maior mobilidade reduzida (K_0), chegam primeiro ao coletor, seguidas das espécies B e C como mostrado na figura 2-B. A corrente iônica correspondente, produzida no coletor, será transmitida ao registrador através do eletrômetro. Dessa maneira, os picos devidos às espécies químicas presentes na amostra são registrados na forma de número de íons-moléculas contra o tempo de flutuação, como mostra a figura 2-B.

CONCLUSÃO.

A introdução do método MDP aumentará a sensibilidade na análise de traço de vários produtos químicos. Estudos fundamentais da técnica MDP têm mostrado que ela pode identificar substâncias presentes em concentrações tão baixas quanto 10^{-12} a 10^{-15} g. O método MDP terá aplicações potenciais nos programas de controle de poluição ambiental. A amostra de ar coletada pode alimentar a MDP diretamente sob pressão atmosférica. A MDP pode auxiliar nos casos onde as técnicas cromatográficas falham na detecção e identificação de amostras de produtos químicos devido a limitação de sensibilidade ou restrição de resolução. A sensibilidade estrutural do tempo de flutuação em MDP é maior que a do tempo de retenção em técnicas cromatográficas. As moléculas orgânicas isoméricas, que têm propriedades físico-químicas quase iguais, podem ser facilmente distinguidas pela técnica MDP. O alcance do aparelho da MDP em análise de ultra-traços foi demonstrado por professor Karasek e colaboradores, na detecção de substâncias tóxicas na atmosfera, tais como trinitrotolueno⁹, ésteres de fósforo¹². Ésteres ftálicos isoméricos e seus derivados têm sido cada vez mais usados como plastificantes em matérias poliméricas, as quais são extensivamente empregadas como embalagens para alimentos. Foi mostrado que alimentos embalados por materiais plásticos estavam contaminados com os ésteres ftálicos¹⁹. Foi recentemente demonstrado que a combinação de MDP e espectrometria de massa possibilita a identificação positiva dos ácidos e ésteres ftálicos isoméricos¹¹.

A teoria e o conceito da técnica MDP são inteiramente novos, e é necessário uma grande quantidade de trabalho fundamental para padronizar e aperfeiçoar este método. O equipamento de MDP será brevemente acessível aos químicos, e seu uso revolucionará a análise das substâncias químicas presentes em concentrações de ultra traços.

ARTIGO

A IDENTIFICAÇÃO DOS DIASTEREISÔMEROS DOS β E γ -DISSULFÓXIDOS: UM EXEMPLO DE CONFUSÃO NA LITERATURA

Viktoria K. Lakatos Osorio e José A. Vanin

*Instituto de Química, Universidade de São Paulo,
C. P. 20.780 - São Paulo - SP - Brasil*

(Recebido em 09/04/83)

1. INTRODUÇÃO

Acompanhando a literatura científica sobre dissulfóxidos, verificamos que os diastereoisômeros dos β e

AGRADECIMENTO

O autor agradece ao CNPq pelo auxílio financeiro recebido.

BIBLIOGRAFIA

- 1 R. L. Grob (ed.), "Modern Practice of gas Chromatography", John Wiley & Sons, New York, 1977.
- 2 L. R. Snyder e J. J. Kirkland, "Introduction to Modern Liquid Chromatography", 2ª ed., John Wiley & Sons, New York, 1979.
- 3 J. C. Touchstone e M. F. Dubbins, "Practice of Thin Layer Chromatography", John Wiley & Sons, New York, 1978.
- 4 W. McSeden, "Technics of Combined Gas Chromatography/Mass spectrometry - Applications in Organic Analysis", Wiley Interscience, New York, 1973.
- 5 F. W. Karasek, Res./Dev., 21, 34 (1970).
- 6 M. J. Cohen e F. W. Karasek, J. Chrom. Sci., 8, 330 (1970).
- 7 F. W. Karasek, W. D. Kilpatrick e M. J. Cohen, Anal. Chem., 43, 1441 (1971).
- 8 F. W. Karasek, Anal. Chem., 45, 1210 (1973).
- 9 F. W. Karasek, Res./Dev., 25, 32 (1974).
- 10 F. W. Karasek e D. W. Denney, Anal. Chem., 46, 633 (1974).
- 11 F. W. Karasek e S. H. Kim, Anal. Chem., 47, 1166 (1975).
- 12 J. M. Preston, F. W. Karasek e S. H. Kim, Anal. Chem., 49, 1746 (1977).
- 13 S. H. Kim, F. W. Karasek e Souji Rokushika, Anal. Chem., 50, 152 (1978).
- 14 F. W. Karasek, S. H. Kim e Souji Rokushika, Anal. Chem., 50, 2013 (1978).
- 15 S. H. Kim, K. R. Betty e F. W. Karasek, Anal. Chem., 50, 2006 (1978).
- 16 S. H. Kim, K. R. Betty e F. W. Karasek, Anal. Chem., 50, 1784 (1978).
- 17 W. E. Wentworth e J. C. Steelhammer, "Radiation Chemistry", Publicação da Sociedade de Química Americana, E. J. Hart (ed), Washington D. C., 1968.
- 18 R. F. Wernlund, "Quantitation of Plasma Chromatograph Response", Application Report 5, Franklin GNO Corp. Flórida, EUA, 1973.
- 19 E. G. Perkins, J. Am. Oil Chem. Soc., 44, 197 (1967).

γ -dissulfóxidos foram identificados, sem deixar margem a dúvidas, através de artigos publicados até meados da década de 70. Entretanto, persiste até hoje uma certa confusão a respeito destes sistemas. Disto surgiu a idéia da