

## V – CONCLUSÃO

Nas condições de proposição do problema, o método permite que seja simulada a curva de titulação de uma solução que contenha uma mistura de ácidos fracos. Não se faz nenhuma aproximação, por mais complexa que seja a mistura (número de componentes, quantidade de prótons dissociáveis e, valores relativos das constantes de dissociação). É interessante notar que são empregados unicamente equações do 1º grau, o que torna os cálculos muito simples.

Embora os cálculos possam ser feitos utilizando-se de uma calculadora de bolso, pode-se economizar tempo, sobretudo nos casos de misturas complexas, empregando-se um micro-computador. Um programa, em BASIC, foi

usado e encontra-se à disposição dos possíveis interessados.

## AGRADECIMENTO

O autor agradece ao Prof. Eucler Bento Paniago – DQ-ICEx-UFMG e ao Prof. Oswaldo do Espírito Santo Godinho – IQ – UNICAMP – pela gentileza da leitura, sugestões e correções neste trabalho.

## BIBLIOGRAFIA

- 1 Moura, D.R. de; Campos Filho, F.F.; *Quím. Nova* (1988) 11, 182.
- 2 Willis, C.J.; *J. Chem. Ed.* (1981) 58, 659.

## ARTIGO

### “INTERFACEAMENTO DE UM MICROCOMPUTADOR NACIONAL A UM ESPECTRÔMETRO DE MASSAS QUADRUPOLAR”

Claudimir Lucio do Lago  
Concetta Kascheres

*Instituto de Química – UNICAMP  
C. Postal 6154; 13081 – Campinas (SP).*

Recebido em 17/02/88  
Cópia revisada em 25/06/88

## ABSTRACT

A Brazilian IBM PC compatible microcomputer was interfaced to a Finnigan 1015 S/L quadrupole mass spectrometer. Both hardware and software were developed for data acquisition and work-up.

## RESUMO

Foi interfaceado um microcomputador nacional compatível com o IBM PC ao espectrômetro de massas quadrupolar Finnigan 1015 S/L. O trabalho envolveu o desenvolvimento de “hardware” e “software” para aquisição e tratamento dos dados.

## INTRODUÇÃO

Em muitas partes do mundo, inclusive no Brasil, químicos têm frequentemente se deparado com o problema de possuir velhos instrumentos nas mãos, muitos dos quais estão acoplados a computadores obsoletos. Muitas vezes não há manutenção para estes computadores e nem sem-

pre é possível obter recursos financeiros para adquirir sistemas.

Esta era a situação de nosso velho, mas utilizável, espectrômetro de massas quadrupolar Finnigan 1015 S/L. O seu desempenho foi reduzido em grande parte, devido a problemas constantes na unidade de aquisição e processamento de dados que foram importados. Considerando que o preço dos microcomputadores tem se tornado bastante acessível, decidimos desenvolver um sistema de dados baseado em um microcomputador compatível com o IBM PC<sup>a</sup>. Além de resolver o problema imediato em si, este projeto visou o desenvolvimento de “know-how” para oferecer a médio prazo alternativas à compra de pacotes de sistemas de dados importados, que incluem “hardware” e “software”, que são verdadeiras caixas pretas para o usuário. Aliás, só este fator educativo já justificaria o investimento de tempo e recursos.

Apresentamos aqui parte dos resultados já obtidos bem como as diretrizes para dimensionamento e solução de problemas semelhantes.

<sup>a</sup> Este projeto fez parte do Primeiro Plano Nacional de Espectrometria de Massas adotado pela RENEM (Rede Nacional de Espectrometria de Massas) um sub programa da PRONAQ/CNPq.

## EQUIPAMENTOS

O sistema é constituído de quatro módulos: o espectrômetro de massas, o microcomputador, a interface A/D e D/A e a impressora. O espectrômetro é do tipo quadrupolar modelo 1015 S/L da Finnigan que cobre a faixa de 1 a 750 unidades de massa em três escalas e com resolução unitária constante. O microcomputador Nexus 1600 da Scopus é compatível com o IBM PC e possui clock de 8 MHz e 256 kbytes de memória RAM. Os conversores A/D e D/A são da Analog Device ADC 12 QM e DAC 16 QM, reaproveitados do antigo sistema de dados. As tabelas e gráficos bem como outros resultados são impressos através de uma impressora EI 8031-S da Elebra Informática.

## O FUNCIONAMENTO DO ESPECTRÔMETRO DE MASSAS

O espectrômetro de massas Finnigan 1015 S/L é constituído basicamente de quatro setores: sistema de entrada, ionizador, filtro quadrupolar e detector. O conjunto formado (figura 1) trabalha a pressões menores que  $10^{-4}$  Torr. O sistema de entrada é responsável pela volatilização, no caso de amostras líquidas e sólidas, e pelo controle da vazão destas amostras para o ionizador. Este, por sua vez, é responsável pela ionização e fragmentação das moléculas através de um feixe de elétrons, obtido pelo aquecimento de um filamento metálico. Com o auxílio de uma diferença de potencial negativa, os íons positivos são acelerados e lançados dentro do filtro quadrupolar com velocidade constante.

O quadrupolo (figura 2) é constituído por quatro barras metálicas precisamente alinhadas, onde os íons são introduzidos na direção do eixo Z em uma das extremidades e detectadas através de um multiplicador de elétrons na outra extremidade.

Aplicando-se potenciais opostos nos pares de eletrodos dos eixos X e Y, é formado um campo elétrico hiperbólico que provoca alterações na rota dos íons introduzidos. Devido ao preciso alinhamento dos eletrodos, não há força resultante na direção do eixo Z. Assim, a velocidade dos íons nesta direção permanece inalterada, pois não há aceleração. Os potenciais dos pares de eletrodos são formados pela soma de um potencial constante mais um sinal de RF:

$$V_x = U + V_0 \cos(\omega t) \quad \text{Equação I}$$

$$V_y = -(U + V_0 \cos(\omega t)) \quad \text{Equação II}$$

onde  $V_x$  — potencial do par de eletrodos do eixo X;  
 $V_y$  — potencial do par de eletrodos do eixo Y;  
 $U$  — potencial DC (termo independente do tempo);  
 $V_0$  — amplitude do sinal de RF;  
 $\omega$  — frequência angular do sinal de RF;  
 $t$  — tempo.

Como  $V_0$  é maior que  $U$ , hora os eletrodos do eixo X são positivos e os do eixo Y negativo, hora os eletrodos do eixo X são negativos e os do Y positivo.

Esta variação faz com que os íons oscilem no plano XY. Pode ocorrer que estas oscilações tornem a trajetória do íon instável, fazendo com que ele se choque com um dos eletrodos e não consiga atingir o detector. O que determina se uma trajetória será estável ou não é, além dos parâmetros físicos do quadrupolo, a relação massa/carga do íon. Assim, é possível permitir a passagem de íons com  $m/z$  dentro de uma faixa, através do controle destes parâmetros físicos. É possível demonstrar<sup>1,2</sup> que para selecionar íons dentro de uma faixa muito estreita (menor que uma unidade de massa atômica) é necessário que as equações III e IV sejam obedecidas.

$$a = \frac{8zU}{m r_0^2 \omega^2} \quad \text{Equação III}$$

$$q = \frac{4zV_0}{m r_0^2 \omega^2} \quad \text{Equação IV}$$

onde  $r_0$  é a metade da distância entre as superfícies de eletrodos opostos (figura 2b) e  $a$  e  $q$  devem ser o mais próximo possível de 0,23699 e 0,706, respectivamente, para se obter uma alta resolução.

Sendo  $a$  e  $q$  constantes, nota-se que deve haver um compromisso entre  $U$  e  $V_0$ :

$$U = \frac{a}{2q} V_0 \quad \text{Equação V}$$

Das equações III e IV é possível observar também que, mantendo a distância entre os eletrodos ( $2r_0$ ) e a frequência de oscilação ( $\omega$ ) constantes, a relação  $m/z$  varia linearmente com os potenciais  $U$  e  $V_0$ :

$$m/z = \frac{8}{a r_0^2 \omega^2} U \quad \text{Equação VI}$$

$$m/z = \frac{4}{q r_0^2 \omega^2} V_0 \quad \text{Equação VII}$$

Assim, é possível selecionar os íons que atravessarão o quadrupolo, atingindo o detector.

A maneira tradicional de se fazer o registro do espectro varia  $U$  e  $V_0$  linearmente com o tempo com o auxílio de um gerador de rampa (figura 1) e acompanha o sinal do detector com um registrador fotográfico, sendo que o papel fotossensível move-se também à velocidade constante. Desta maneira, existe uma relação direta entre o valor de  $m/z$  de um pico, com a posição do papel fotográfico.

O espectrômetro permite que os potenciais  $U$  e  $V_0$  sejam controlados externamente, aplicando-se um sinal entre 0 e  $-10$  V na entrada do circuito de controle de DC/RF. Os potenciais variam linearmente com o sinal de entrada, o que implica na linearidade entre a relação  $m/z$  analisada e a tensão de controle.

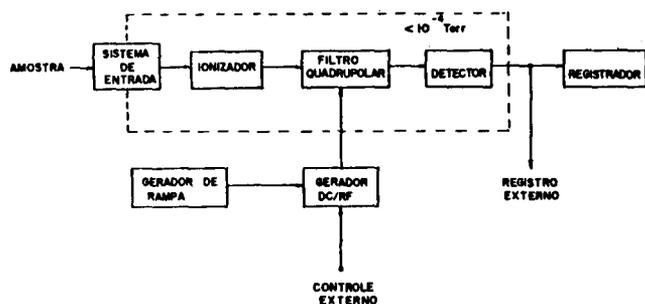


Figura 1. Diagrama de blocos do Espectrômetro de Massas Finnigan 1015 S/L. A amostra, volatilizada no sistema de entrada, é ionizada. Os íons produzidos são lançados no filtro quadrupolar que faz a seleção de  $m/z$  que deverá atingir o detetor e ser registrada. O filtro quadrupolar faz esta seleção segundo o sinal de DC/RF, que pode ser controlado internamente pelo gerador de rampa ou por um sinal externo, no caso, do conversor D/A do microcomputador.

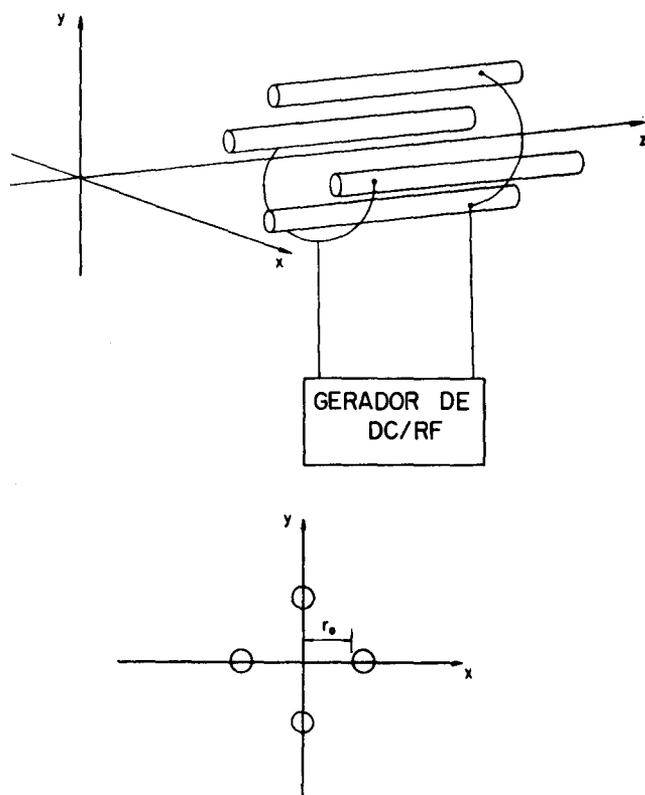


Figura 2. Filtro Quadrupolar: O campo elétrico variável é aplicado no plano XY e os íons são introduzidos perpendicularmente a este plano sobre o eixo Z.

É este ponto que permite ao microcomputador controlar, através de um conversor digital/análogo, o filtro quadrupolar. Para registrar a intensidade do sinal do detetor, basta um conversor analógico/digital na saída do amplificador do multiplicador de elétrons (figura 1).

## O FUNCIONAMENTO DO SISTEMA

As etapas para a aquisição do espectro podem ser acom-

panhadas pela figura 3. O computador envia um número entre 0 e 65535 que é convertido em tensão pelo conversor D/A e aplicado ao espectrômetro de massas. Esta tensão controla o filtro quadrupolar, permitindo que apenas íons de uma determinada relação  $m/z$  atinjam o multiplicador de elétrons. Este sinal é amplificado e enviado ao conversor A/D, transformando-se em número binário que é lido pelo microcomputador. Assim, pode-se variar  $m/z$  e fazer a leitura da intensidade do sinal. Após o tratamento de dados, os resultados (tabelas e gráficos) podem ser apresentados no monitor de vídeo, impressora ou serem arquivados em disquete.

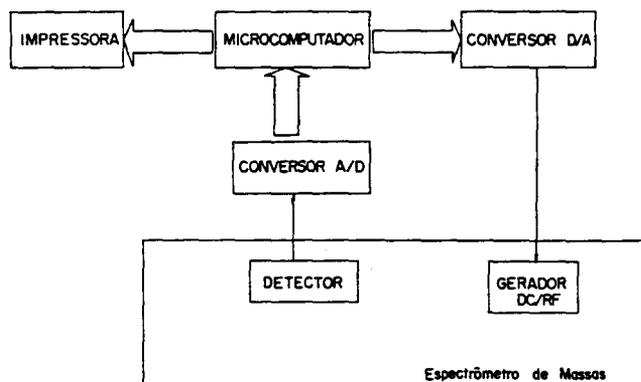


Figura 3. Sistema utilizado para a aquisição de espectros.

## A INTERFACE

A figura 4 mostra o diagrama de blocos de toda a interface. Esta é constituída de duas placas de circuito impresso: uma, fixada em um dos encaixes para expansões ("slot") do microcomputador, possui a lógica de endereçamento, portas de leitura do conversor A/D, registros do conversor D/A e 3 monoestáveis para controle do A/D e outra placa externa possui os conversores A/D e D/A em um circuito integrador para filtragem do sinal de entrada. Todos os circuitos integrados diretamente ligados ao microcomputador são da família TTL 74 LS, compatíveis com os circuitos do Nexus 1600.

O controle sobre o quadrupolo é conseguido através de um sinal entre 0 e  $-10V$  aplicado no conector "Ext Mass Set Input" no painel traseiro do EM. Este equipamento possui 3 faixas de trabalho: 1 a 100, 10 a 250 e 50 a 750 uma. Desta forma, o intervalo entre 0 e  $-10V$  corresponde, respectivamente, às faixas de 0 a 100, 0 a 250 e 0 a 750 uma de forma linear.

Para que um conversor digital/análogo possa ser utilizado para a função de gerar esta tensão de controle deve obedecer os seguintes requisitos: boa resolução, precisão, linearidade e rápida conversão. A resolução está diretamente relacionada com o número de bits do conversor: por exemplo 12 bits permite 4096 níveis ( $2^{12}$  níveis) de tensão ou corrente de saída, dando portanto uma resolução de  $1/4096$ . A precisão é uma característica do circuito utilizado, sendo valores comuns  $\pm 1/4$ ,  $\pm 1/2$  e  $\pm 1$  bit menos significativo ou menor nível de tensão, o que equivale a

dizer que, no exemplo acima, teríamos uma precisão de  $\pm 1/16384$ ,  $\pm 1/8192$  e  $\pm 1/4096$ , respectivamente. A figura 5 ilustra o funcionamento de um conversor que possui desvios da linearidade. A velocidade de conversão está rela-

cionada com o tempo necessário para que a saída do conversor D/A estabilize-se em um dos níveis, após o computador enviar o valor correspondente. Em geral, este tempo é pequeno o bastante.

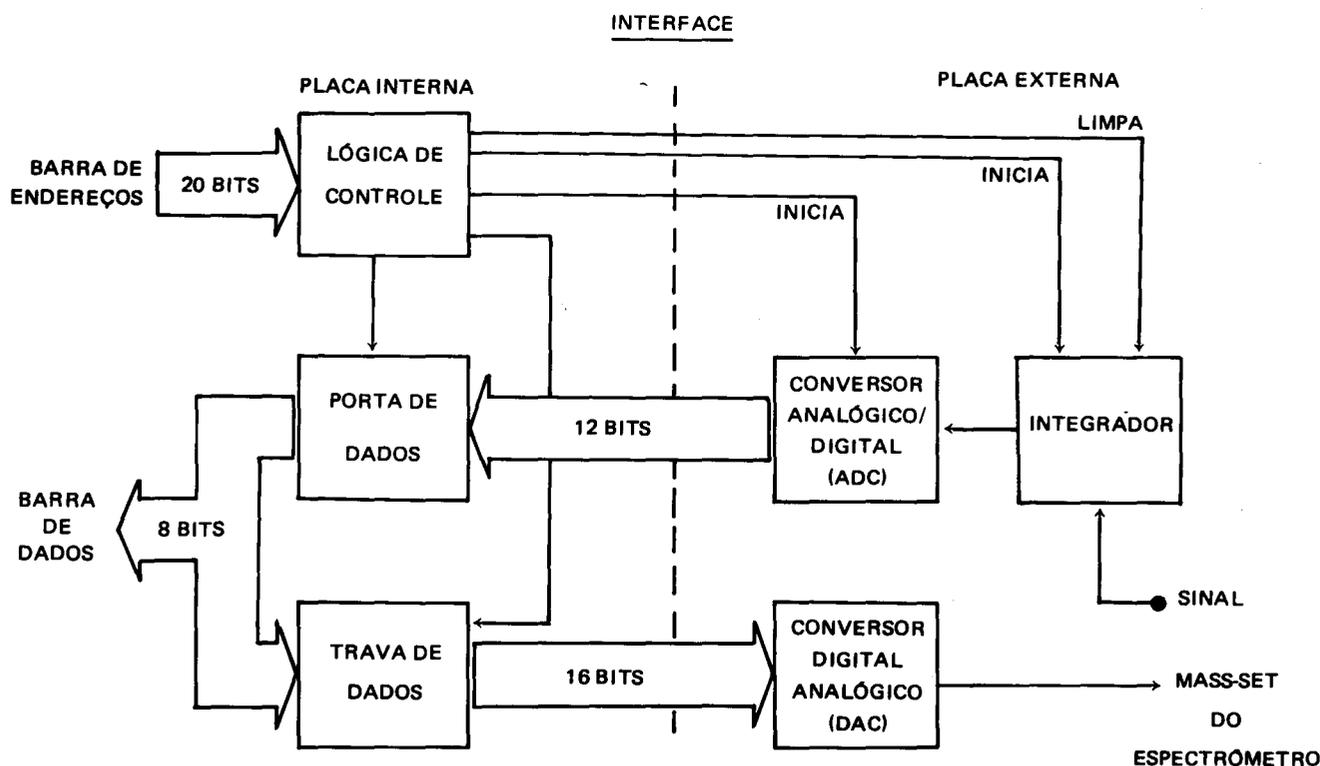


Figura 4. Diagrama de blocos da Interface. O microcomputador trata da interface como uma posição de memória e através da Lógica de Controle são executados vários comandos. Através da barra de dados é enviado um valor ao conversor D/A que seleciona  $m/z$  analisado. O sinal do multiplicador de elétrons passa por um integrador com a finalidade de minimizar os ruídos, o sinal resultante é convertido em um número de 12 bits que fica à disposição do microcomputador para a leitura.

A resolução do conversor deve acompanhar o poder de resolução do EM. Para o Finnigan 1015 S/L, seria necessária a aquisição de dados a cada 0,1 unidade de massa, aproximadamente, para conseguir a reconstituição do pico. Portanto a resolução necessária é 1/7500 para a faixa de 0 a 750 uma, que é o caso extremo. Um conversor de 13 bits possui resolução de  $1/8192$  ( $2^{-13}$ ), portanto um conversor de 13 bits ou mais é adequado. Em geral a precisão de um conversor D/A é da ordem de grandeza da resolução e são bastante rápidos. O conversor utilizado, DAC 16 QM, possui 16 bits, mas como a saída do circuito excursiona entre +10 e -10V e somente a faixa entre 0 e -10V é utilizada, tem-se na verdade 15 bits úteis, o que resulta em uma resolução de 1/327 68. Os outros requisitos são também satisfeitos.

A escolha do conversor A/D obedece critérios semelhantes aos do D/A: boa resolução, precisão, linearidade e tem-

po de conversão. Se convertermos o sinal do multiplicador de elétrons em um número de 10 bits, teremos uma resolução de 1/1024 e precisão por volta de  $\pm 1/2048$  ( $\pm 1/2$  bit menos significativo).

Supondo uma situação onde o pico base do espectro resulte em uma leitura do A/D de  $1000 \pm 0,5$  ( $\pm 1/2$  bit menos significativo) e um outro pico  $10 \pm 0,5$ , teremos que este segundo possui a intensidade de 1,00% no espectro normalizado e um erro relativo de  $\pm 0,05\%$ . Porém, se a intensidade do sinal é baixa (fim de amostra ou amostra pouco volátil) e o pico base resultar em uma leitura de  $200 \pm 0,5$ , o segundo pico deverá dar uma leitura da ordem de  $2 \pm 0,5$ , o que resulta em um erro relativo de  $\pm 0,3\%$ . Como se pode observar a precisão da medida irá depender da corrente iônica total (quanto mais intenso for o sinal menor o erro da medida). Como nem sempre é possível trabalhar no fundo de escala do conversor (pico base

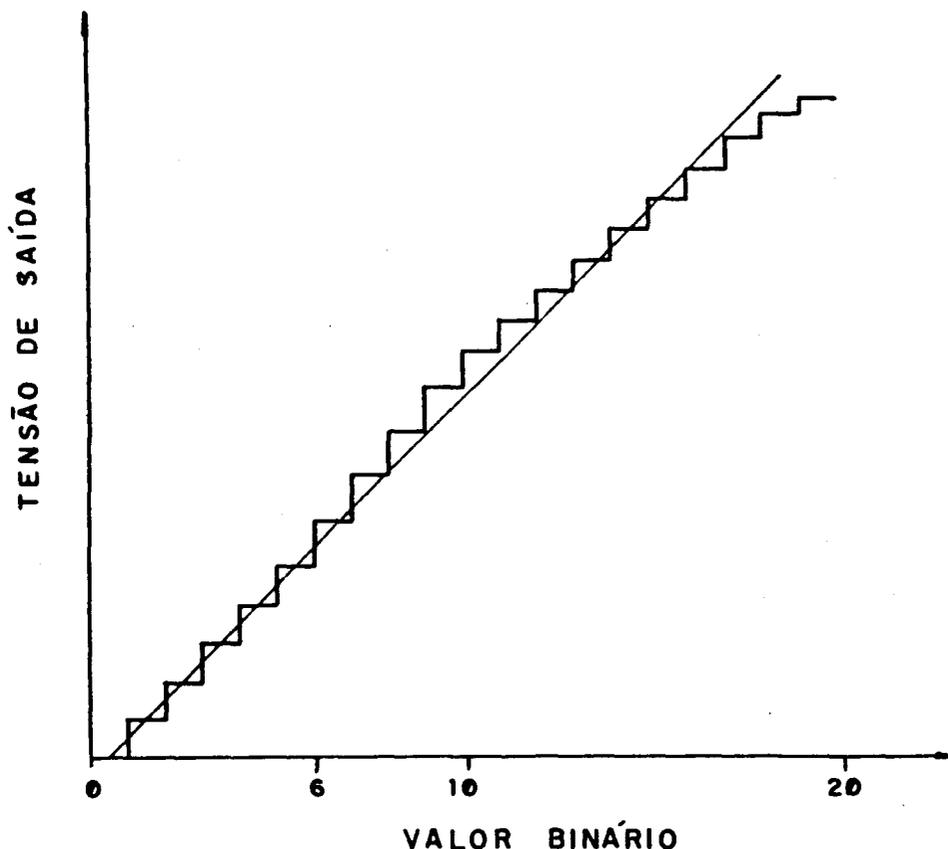


Figura 5. A reta mostra o comportamento ideal. Até o valor 6 a resposta é linear, porém, acima deste valor ocorre um desvio positivo seguido de um desvio negativo.

dando leituras da ordem de 1000 no caso do conversor de 10 bits), utiliza-se um com maior resolução. Neste presente trabalho foi utilizado um de 12 bits.

O tempo de conversão de um sinal analógico para digital na prática é, em geral, muito maior que o tempo da conversão digital/analógica. Sendo, portanto, a etapa limitante na aquisição de um dado.

Na figura 4 observa-se ainda a existência de um circuito integrador na entrada do A/D. A finalidade é de minimizar os ruídos provenientes do multiplicador de elétrons como mostrado na figura 6. A tensão de saída do integrador é

$$V_s = k \int V_e \cdot dt \quad \text{Equação VIII}$$

onde  $V_s$  – tensão de saída do integrador;  
 $V_e$  – tensão de entrada do integrador;  
 $k$  – constante do integrador ( $R_1 C_1$  da figura 6);  
 $t$  – tempo.

Como os sinais de entrada são integrados por tempos iguais, a relação entre os valores das integrais correspondem a relação dos valores médios.

## PROGRAMAÇÃO

A sequência para aquisição de dados é a seguinte:

1. Limpar o integrador;
2. Enviar ao D/A um valor que corresponda ao valor de  $m/z$  desejado;
3. Iniciar a integração;
4. Aguardar a integração;
5. Inicializar o A/D;
6. Ler o A/D.

Se o incremento de  $m/z$  enviado ao conversor D/A for de frações de unidades de massa, teremos um espectro semelhante ao obtido em papel fotográfico. Este tipo de aquisição de dados é utilizado no programa de calibração (AQUIS).

Porém, uma vez conhecida a relação entre o valor enviado ao D/A e o valor de  $m/z$  correspondente (obtida através de calibrações) e uma vez que a resolução deste tipo de equipamento é baixa, não são necessários incrementos pequenos e sim de 1 unidade de massa. Isto aumenta bastante a velocidade de aquisição de um espectro e foi utilizada esta técnica no programa VEM.

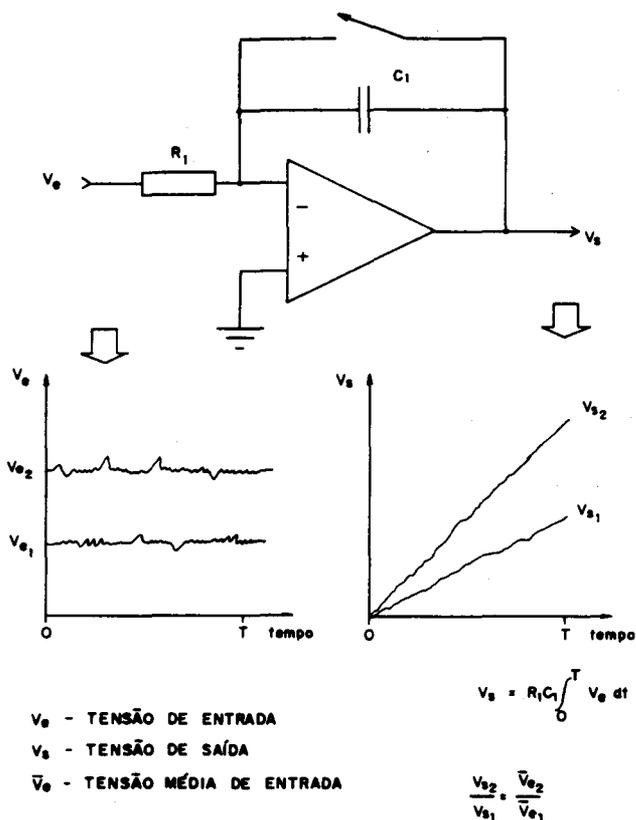


Figura 6. Integrador: O sinal proveniente do espectrômetro ( $V_e$ ) possui muito ruído, porém, a integral deste sinal terá uma flutuação menor e, desde que sejam integrados durante o mesmo tempo  $T$ , a relação entre as integrais dos sinais  $V_{s2}$  e  $V_{s1}$  é aproximadamente os valores médios de entrada  $\bar{V}_{e2}$  e  $\bar{V}_{e1}$ .

Temos trabalhado com a faixa de 1 a 250 uma com espectros a cada 3 ou 6 segundos, de acordo com o nível de ruído aceitável.

Os programas foram feitos em BASIC, o que facilitava as alterações constantes. Em alguns programas são utilizadas subrotinas em Assembler, aumentando bastante a velocidade.

O programa AQUIS faz a aquisição de um espectro com incrementos da ordem de décimos ou centésimos de unidade de massa. Este espectro é exibido no monitor de vídeo (figura 7) e com o auxílio de um cursor pode-se encontrar o valor enviado ao D/A para se conseguir um determinado pico. Assim, com os dados obtidos deste programa pode-se obter uma reta de calibração, dando o valor a ser enviado ao D/A em função da relação  $m/z$  desejada.

De posse desta reta de calibração, o programa VEM faz aquisições contínuas de espectros, armazenando-os na memória RAM e apresentando no monitor a somatória das intensidades de todos os picos do espectro, o que corresponde a corrente iônica total. Após a finalização do recolhimento de espectros, qualquer um pode ser observado individualmente e armazenado em disquete. A figura 8 mostra o acompanhamento da corrente iônica total e a figura 9, um espectro selecionado.

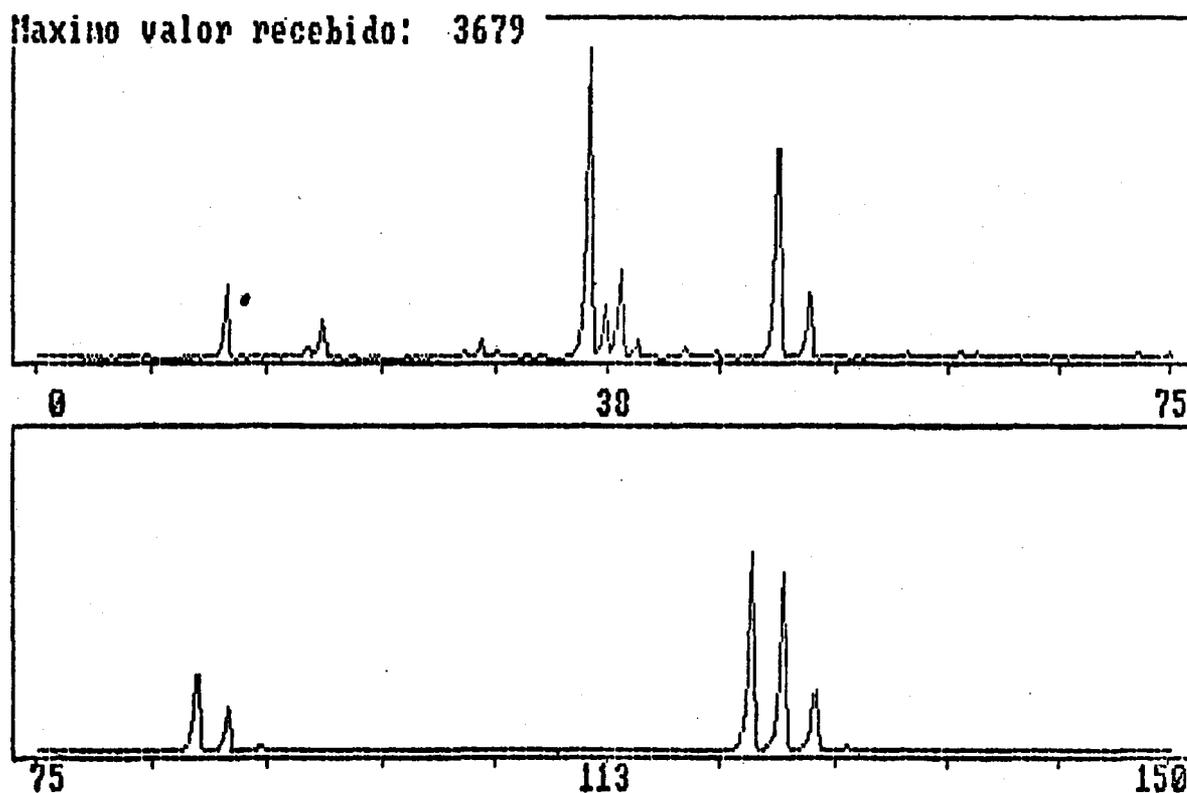


Figura 7. Espectro do  $CCl_4$  obtido pelo programa AQUIS. A varredura foi feita de 0 a 150 unidades de massa e a intensidade do pico base é de 3679, o que indica que o espectro é bastante intenso, pois o valor máximo possível é 4095.

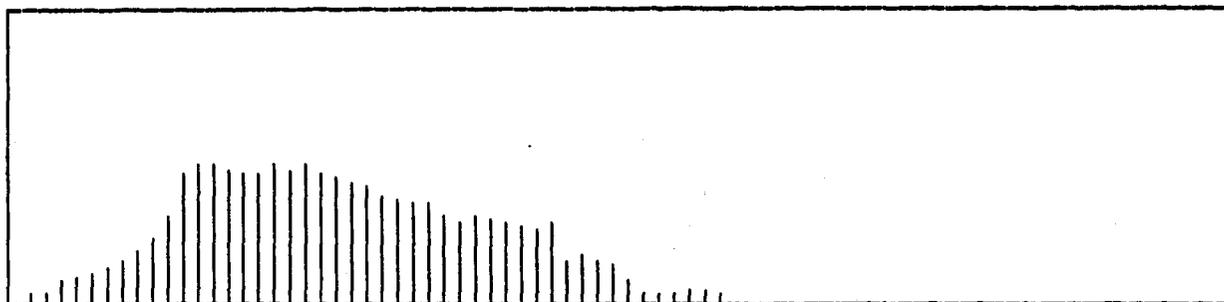


Figura 8. Tela do monitor de vídeo apresentada durante o programa VEM. As barras representam a intensidade da corrente iônica total de cada espectro armazenado na memória. Assim, qualquer um pode ser selecionado a partir da corrente iônica total.

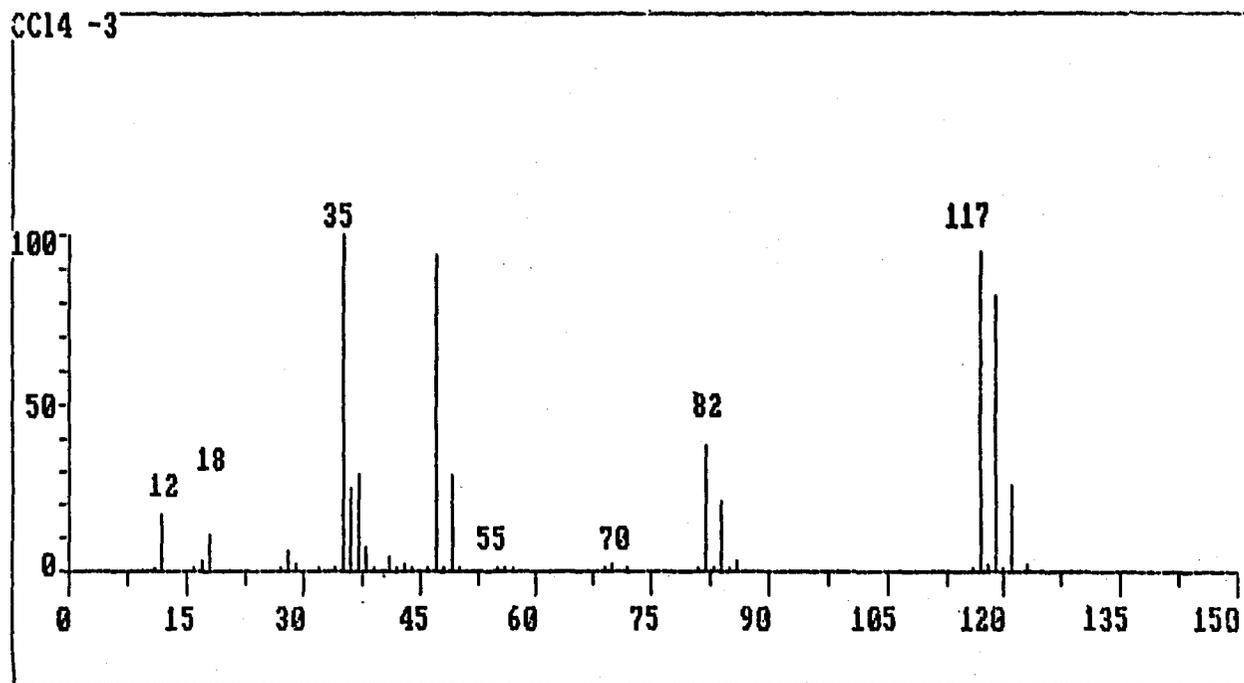


Figura 9. Espectro do  $\text{CCl}_4$  obtido pelo programa VEM. Este espectro pode ser comparado ao da figura 10 e observadas as intensidades relativas dos picos. As vantagens são: menor tempo de aquisição, o espectro já normalizado e m/z dos picos identificados.

## CONCLUSÕES

Como foi mostrado é possível encontrar opções aos equipamentos importados, que são mais caros e de difícil importação, com a vantagem de se ter o conhecimento mais profundo do sistema, permitindo fácil manutenção e alterações.

A etapa crítica neste tipo de interfaceamento é o dimensionamento e escolha dos conversores A/D e D/A, uma vez que não estão disponíveis no mercado brasileiro todos os modelos constantes nos catálogos, sendo às vezes necessário a construção destes com circuitos integrados comuns.

Atualmente estamos fazendo o interfaceamento de um outro espectrômetro de massas: o MAT 311A com campo magnético. Assim, teremos dois espectrômetros conectados a um único micro-computador.

## AGRADECIMENTOS

Ao PRONAQ/CNPq pelo auxílio concedido a C.K. (processo 40.5221-83).

A FAPESP pela bolsa de iniciação científica concedida a C.L.L. (processo 85/2305-1).

## BIBLIOGRAFIA

- <sup>1</sup> Kiser, R.W.; "Introduction to Mass Spectrometry and Its Applications", Prentice-Hall, N.J. (1965), p. 86.
- <sup>2</sup> Miller, P.E.; Denton, M.B.; *J. Chem. Educ.* (1986) 63, 617.