

**Compostos orgânicos voláteis em água mineral por GC/MS-HS.
Comparação entre quadrupolo e ion trap.**

**Volatile organic compounds in mineral water by GC/MS-HS.
Comparison between quadrupole and ion trap.**

Paulo Brabo¹, Gabriela Stoll¹, Pamela Souza¹ e Élide Posidente¹

1-CPRM – Companhia de Pesquisa de Recursos Minerais.

E-mail: paulo.brabo@cprm.gov.br

Resumo: Objetivando comparar resultados analíticos de compostos orgânicos voláteis em água mineral em diferentes analisadores de massas: ion trap e quadrupolo, foram preparadas as curvas analíticas e posteriormente foram ensaiadas 30 amostras controle. Valores de recuperação foram calculados e os dados obtidos nos ensaios foram tratados estatisticamente pelos Testes F e Teste t. Apesar de ambos analisadores apresentarem resultados de recuperação dentro da faixa estabelecida pelo método e de não apresentarem variabilidade significativa dos pontos da curva analítica, o analisador de massas ion trap mostrou melhores resultados. Evidenciando a necessidade de aprimoramentos na metodologia para o analisador quadrupolo.

Palavras-chave: ion trap; quadrupolo; comparar; voláteis.

Abstracts: Aiming to compare analytical results of volatile organic compounds in mineral water in different mass analyzers: quadrupole ion trap and they were prepared analytical curves and were subsequently tested 30 samples control. Recovery values were calculated and the data obtained in the tests were statistically analyzed by F test and t test. Although both analyzers present recovery results within the range established by the method and not presenting significant variability of the points of the analytical curves, the ion trap mass analyzer showed better results. Suggesting the need for improvements in methodology for the quadrupole analyzer.

Keywords: ion trap; quadrupole; compare; volatiles

1. INTRODUÇÃO

Em espectrometria de massas os analisadores quadrupolo e *ion trap* são os mais utilizados no mercado. Cada um com características e propriedades distintas atendem às diferentes demandas dos laboratórios com relação a parâmetros como sensibilidade, limites de detecção e quantificação, faixa de trabalho e manutenção.

Os dois analisadores de massas possuem vantagens e desvantagens largamente divulgadas em literaturas específicas (LANÇAS,2013). Portanto este trabalho não irá analisar detalhadamente essas diferenças de ambos os instrumentos.

2. OBJETIVOS

Este estudo tem como objetivo comparar o analisador de massas ion trap do equipamento Varian 4000 GC/MSMS com o analisador de massas quadrupolo do equipamento GC/MS Clarus 680 SQ8T da Perkin Elmer para o ensaio de analitos orgânicos voláteis em água mineral do Laboratório de Análises Mineraias da Companhia de Pesquisas de Recursos Mineraias (LAMIN-CPRM).

O ensaio de compostos orgânicos voláteis por *GC/MS-HS* no equipamento Varian é acreditado pela norma ISO/IEC 17025:2005 desde 2010. Portanto esta comparação visa também uma futura validação e acreditação desta metodologia em outro equipamento.

3. MATERIAIS

3.1 Materiais utilizados.

Os padrões analíticos, com certificação ISO GUIA 34, utilizados neste estudo foram os seguintes: Trans 1,2 Dicloroeteno, Clorofórmio, Benzeno, Tricloroeteno, Tolueno, Etil Benzeno, m- Xileno, p-Xileno, o-Xileno e 1,3,5 Tricloro Benzeno. Todos na concentração de 2000 mg/L

(mix) e adquiridos junto à SPEX Certiprep (lote: C1130213017)

Foram usados ainda os compostos Flúor Benzeno como padrão interno (lote: C1110405006) e Tolueno deuterado (Tolueno D8) como padrão *surrogate* (lote: C11302212019), ambos SPEX Certiprep.

A água empregada no ensaio foi retirada de um purificador MilliQ (marca Millipore Merck) e possui 18 MΩ.cm de resistividade a 25°C e o Metanol utilizado é da marca Vetec (lote: 1307200) com grau resíduo pesticida.

3.2 Equipamentos

Ambos os equipamentos operaram com a mesma configuração de coluna cromatográfica que é a *DB5-MS* possuindo 30 m de comprimento, 0,25 mm de diâmetro interno e 0,25 μm de espessura de filme. O gás de arraste usado para os dois equipamentos foi o Hélio com 99,9999 % de pureza.

O amostrador automático utilizado no equipamento da Varian foi o do tipo CombiPal da CTC. Este mesmo amostrador também foi usado no *GC/MS* da Perkin Elmer.

4. METODOLOGIA

Os dois amostradores automáticos utilizaram a mesma configuração para o modo de injeção em sistema *Headspace* para um volume de amostra injetada de 500 μL a uma temperatura constante de 160° C. Com um tempo de incubação de 20 min. na temperatura de 80° C. Ambas as seringas utilizaram a temperatura de 100° C.

As duas colunas cromatográficas trabalharam com a rampa de temperatura descrita na **Tabela 1**. O modo de injeção usado foi o de *split* (30:1) para um fluxo de gás de arraste de 1,0 mL/min. **Tabela 1** Rampa de temperatura utilizada.

Temp. (°C)	Taxa (°C/min)	Tempo (min.)
35	0	4
130	25	7,8
140	10	9,5
200	50	11

No equipamento Varian o analisador de massas ion trap operou a uma temperatura de 180°C e a transferline a 230°C. A eletromultiplicadora operou com o valor de -1865 V.

Já o GC/MS da Perkin Elmer trabalhou com uma temperatura de transferline de 230°C e uma temperatura de fonte de 180°C. A eletromultiplicadora trabalhou com uma voltagem de -1800 V.

Ambos os equipamentos foram operados com os seus valores default de scans; 0,5 segundos/scan para o Varian e 0,3 s/scan para o Perkin Elmer.

As curvas analíticas construídas em ambos os equipamentos compreenderam a faixa de concentração de 0,5 µg/L a 10,0 µg/L. Os pontos foram ensaiados em duplicata.

Em seguida 15 amostras controle, na concentração de 5,0 µg/L cada e 15 amostras controle na concentração de 0,5 µg/L foram preparadas para serem ensaiadas em ambos os equipamentos.

5. RESULTADOS E DISCUSSÕES.

5.1. Curvas Analíticas.

As curvas analíticas apresentaram os seguintes coeficientes de determinação listados na **Tabela 2** como resultado juntamente com as razões *m/z*.

Os gráficos de resíduos gerados a partir das curvas analíticas não apresentaram diferenças significativas em termos de variabilidade (homocedasticidade).

Tabela 2 Coeficientes de determinação e razões *m/z*.

Compostos	(m/z)	Varian	Perkin
		R ²	R ²
Trans 1,2 dicloroetano	96	0,994158	0,993079
Clorofórmio	83	0,99013	0,991803
Benzeno	78	0,993208	0,996245
Tricloroetileno	132	0,99588	0,994259
Tolueno	91	0,997965	0,990617
Etil Benzeno	91	0,994867	0,993858
m+p Xilenos	91	0,995984	0,99435
o-Xileno	91	0,996682	0,994541
1,3,5 Triclorobenzeno	182	0,994729	0,993743

5.2 Concentração

A **Tabela 3** informa os valores das médias das concentrações de cada analito (\bar{x}) e seus respectivos desvios padrão.

Tabela 3 Valor das concentrações e desvios padrão.

Varian (ion trap)	\bar{x} (µg/L)	Desv.Pad.	\bar{x} (µg/L)	Desv.Pad.
Trans- 1,2 Dicloroetano	4,71	0,20	0,45	0,03
Clorofórmio	4,94	0,11	0,60	0,04
Benzeno	4,75	0,09	0,55	0,02
Tricloroetileno	4,68	0,18	0,51	0,03
Tolueno D8	9,38	0,28	9,79	0,26
Tolueno	4,76	0,18	0,45	0,02
Etil Benzeno	4,63	0,20	0,51	0,02
m+p Xilenos	9,30	0,37	0,97	0,03
o-Xilneo	4,64	0,16	0,53	0,02
1,3,5 Tricloro Benzeno	4,88	0,16	0,54	0,02
Perkin (quadrupolo)	\bar{x} (µg/L)	Desv.Pad.	\bar{x} (µg/L)	Desv.Pad.
Trans 1,2 Dicloroetano	4,12	0,77	0,37	0,10
Clorofórmio	4,78	0,64	0,42	0,12
Benzeno	5,25	0,29	0,44	0,07
Tricloroetano	4,63	0,52	0,43	0,08
Tolueno D8	8,36	0,65	9,35	0,43
Tolueno	5,34	0,47	0,35	0,06
Etil Benzeno	5,07	0,28	0,48	0,04
m+p Xilenos	10,50	0,31	1,12	0,04
o-xileno	5,29	0,30	0,40	0,06
1,3,5 Triclorobenzeno	5,06	0,22	0,65	0,03

Observa-se que a dispersão de valores é maior para as concentrações listadas no analisador quadrupolo. O teste de Grubbs foi utilizado para a remoção de *outliers* (Miller,2010).

5.3. Recuperação.

O valor médio da concentração de cada analito (\bar{x}) e seus respectivos valores de recuperação estão listados na **Tabela 4**

Foram calculados valores de recuperação para as concentrações teóricas de 0,5 µg/L, 5,0 µg/L e 10,0 µg/L (Tolueno D8). Os valores reportados encontram-se dentro da faixa especificada pelo método que é de 70-130 % (US EPA, 2015). Porém os resultados estabelecidos no analisador *ion trap* estão mais próximos do valor central da faixa (100 ± 30) %.

Tabela 4 Média das concentrações e recuperação de cada analito.

Varian (<i>ion trap</i>)	\bar{x} ($\mu\text{g/L}$)	Rec. (%)	\bar{x} ($\mu\text{g/L}$)	Rec. (%)
Trans- 1,2 Dicloroetano	4,71	94,15	0,45	89,09
Clorofórmio	4,94	98,81	0,60	119,59
Benzeno	4,75	94,90	0,55	109,39
Tricloroetileno	4,68	93,70	0,51	102,45
Tolueno D8	9,38	93,81	9,79	97,85
Tolueno	4,76	95,30	0,45	90,43
Etil Benzeno	4,63	92,65	0,51	102,63
m+p Xilenos	9,30	93,05	0,97	97,09
o-Xileno	4,64	92,75	0,53	105,24
1,3,5 Tricloro Benzeno	4,88	97,58	0,54	108,29
Perkin (quadrupolo)	\bar{x} ($\mu\text{g/L}$)	Rec. (%)	\bar{x} ($\mu\text{g/L}$)	Rec. (%)
Trans 1,2 Dicloroetano	4,12	82,44	0,37	74,29
Clorofórmio	4,78	95,55	0,42	84,36
Benzeno	5,25	104,93	0,44	87,00
Tricloroetano	4,63	92,57	0,43	85,43
Tolueno D8	8,36	83,63	9,35	93,50
Tolueno	5,34	106,81	0,35	70,14
Etil Benzeno	5,07	101,40	0,48	95,86
m+p Xilenos	10,50	105,00	1,12	112,00
o-xileno	5,29	105,85	0,40	80,71
1,3,5 Triclorobenzeno	5,06	101,12	0,65	130,00

5.4 Teste F e Teste t.

O Teste F identificou a utilização do Teste t com variâncias equivalentes para os compostos Etil Benzeno e 1,3,5 Triclorobenzeno nas concentrações de 0,5 $\mu\text{g/L}$ e 5,0 $\mu\text{g/L}$. Para os demais compostos o Teste t foi feito com variâncias diferentes. Entre ambos os equipamentos trabalhou-se com a hipótese nula para diferença entre as concentrações 0,5 $\mu\text{g/L}$, 5,0 $\mu\text{g/L}$ e 10,0 $\mu\text{g/L}$ (Tolueno D8) para um $\alpha = 0,05$ (Miller,2010).

Os compostos Tricloroetileno e Clorofórmio não apresentaram diferenças significativas entre seus resultados para a concentração de 5,0 $\mu\text{g/L}$. Para os demais compostos e concentrações o Teste t apresentou diferenças entre os valores reportados (Miller,2010).

O Teste t entre os valores experimentais encontrados no analisador quadrupolo e os das concentrações teóricas de 0,5 $\mu\text{g/L}$, 5,0 $\mu\text{g/L}$ e 10,0

$\mu\text{g/L}$ não apontou diferenças significativas nos compostos Clorofórmio, Etil Benzeno (0,5 $\mu\text{g/L}$ e 5,0 $\mu\text{g/L}$) e 1,3,5 Triclorobenzeno. Para os demais compostos e concentrações este Teste t apresentou diferenças entre os valores reportados (MILLER,2010).

5.5 Conclusão

Apesar do analisador quadrupolo ter apresentado resultados de recuperação dentro da faixa especificada pelo método e não apresentar resultados significativos em termos de variabilidade dos pontos na curva analítica para os compostos ensaiados, o analisador de massas *ion trap* apresentou um resultado estatístico mais satisfatório diante dos testes realizados com as amostras controles em diferentes faixas de concentração. Evidenciando assim a necessidade de alguns ajustes e otimizações da metodologia implantada para o analisador quadrupolo a fim de que se possa melhorar sua condição de sensibilidade no ensaio de alguns analitos. Contudo, dentro dos testes realizados, o analisador de massas *ion trap* apresentou maior sensibilidade para os analitos ensaiados.

REFERÊNCIAS

LANÇAS, F. M. A Cromatografia Líquida Moderna e a Espectrometria de Massas: Finalmente “Compatíveis”? II A Escolha do Analisador de Massas. **Revista Scientia Chromatographica**. São Paulo. Vol.5, nº 1, 2013, p.27-46.

MILLER, J.N. Miller, J.C. **Statistics and Chemometrics for Analytical Chemistry**. Edinburg. Pearson Education Limited. 6ªed. 2010, 285p. ISBN 0-13-129192-0

US EPA (*United States Environmental Protection Agency*). Disponível em: < <http://water.epa.gov/scitech/drinkingwater/lab/cert/upload/met524-3.pdf> >. Acesso em 29/03/2015.